

## Artigo

## O Dióxido de Carbono como Matéria-Prima para a Indústria Química. Produção do Metanol Verde

Mota, C. J. A.;\* Monteiro, R. S.; Maia, E. B. V.; Pimentel, A. F.; Miranda, J. L.; Alves, R. M. B.; Coutinho, P. L. A.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (1), 44-59. Data de publicação na Web: 16 de março de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

### Carbon Dioxide as a Feedstock for the Chemical Industry. Production of Green Methanol

**Abstract:** Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) has a restricted use as a feedstock in the chemical industry. Its emission and accumulation in the atmosphere in great quantities have been largely associated to the greenhouse effect. Thus, the conversion of CO<sub>2</sub> into value-added chemical products will bring on not only economical benefits but also far greater importance for the environmental stewardship. The hydrogenation of CO<sub>2</sub> into methanol (CH<sub>3</sub>OH) is a promising route to fix CO<sub>2</sub> in the chemical industry. The reaction can be carried out by Cu and Zn-based catalysts, which are highly selective to CH<sub>3</sub>OH formation. However, the reaction is severely affected by the thermodynamic equilibrium. Therefore, the effect of reaction temperature and pressure needs to be known in order to achieve high conversion rates of CO<sub>2</sub> into CH<sub>3</sub>OH, thus allowing the development of feasible and highly efficient conversion processes.

**Keywords:** Methanol; Carbon Dioxide; CO<sub>2</sub> Conversion; Hydrogenation; Cu and Zn catalysts.

### Resumo

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ainda é pouco utilizado como matéria-prima na indústria química. Sua emissão e acúmulo na atmosfera em larga quantidade estão associados ao efeito estufa. A busca de processos de conversão do CO<sub>2</sub> em produtos químicos, além de trazer benefícios econômicos, tem uma importância ambiental crescente. A hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol é uma das alternativas mais promissoras de utilização deste gás na indústria química. O processo é realizado na presença de catalisadores a base de Cu e Zn, que apresentam alta seletividade na formação de metanol. Entretanto, a reação é fortemente afetada pelo equilíbrio termodinâmico. Portanto, os efeitos da temperatura e pressão precisam ser conhecidos para que altas taxas de conversão do CO<sub>2</sub> a metanol sejam obtidas, de modo a permitir o desenvolvimento de processos de conversão altamente econômicos e eficientes.

**Palavras-chave:** Metanol; Dióxido de Carbono; Conversão de CO<sub>2</sub>; Hidrogenação; Catalisadores de Cu e Zn.

\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ [cmota@ufrj.br](mailto:cmota@ufrj.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140005](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140005)

## O Dióxido de Carbono como Matéria-Prima para a Indústria Química. Produção do Metanol Verde

Claudio J. A. Mota,<sup>a,b,c,\*</sup> Robson S. Monteiro,<sup>a</sup> Eduardo B. V. Maia,<sup>b</sup> Allan F. Pimentel,<sup>a</sup> Jussara L. Miranda,<sup>a,c</sup> Rita M. B. Alves,<sup>d</sup> Paulo L. A. Coutinho<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT Bloco A, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT Bloco E, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, INCT Energia e Ambiente, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>d</sup> Braskem S. A., Av. das Nações Unidas, 4777, 11º andar, CEP: 05477-000, São Paulo-SP, Brasil.

\* [cmota@iq.ufrj.br](mailto:cmota@iq.ufrj.br)

*Recebido em 31 de janeiro de 2013. Aceito para publicação em 4 de março de 2013*

1. Introdução
2. Processo Tradicional de Produção de Metanol
3. Mecanismo da Reação de Produção de Metanol
4. Hidrogenação do CO<sub>2</sub>
5. Obtenção do Metanol Verde
  - 5.1. Preparo do Catalisador
  - 5.2. Avaliação Catalítica
6. Conclusões

### 1. Introdução

Desde o início da revolução industrial, ocorrida na Inglaterra em meados do século XVIII, o CO<sub>2</sub> vem sendo acumulado na atmosfera devido ao uso de combustíveis fósseis como o carvão, o petróleo e o gás natural. O teor atual de CO<sub>2</sub> na atmosfera é da ordem de 390 ppm e a tendência é aumentar consideravelmente nos próximos

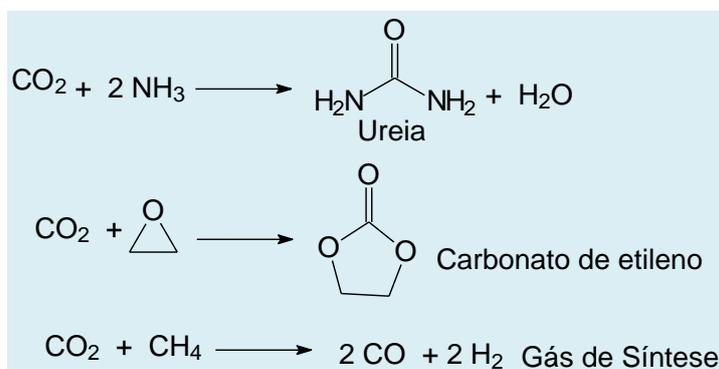
anos, se a queima indiscriminada de combustíveis fósseis continuar. Na atmosfera, o CO<sub>2</sub> retém grande parte do calor proveniente do Sol e que deveria ser dissipado para o espaço, no que é chamado de efeito estufa, que leva ao gradual aumento da temperatura do planeta. Desde que se começaram as medições sistemáticas, em meados do século XIX, a temperatura média já aumentou em torno de 1 °C. As previsões são de que poderemos ter, até o final do século XXI, um aumento entre 2 a 6

°C, dependendo dos possíveis cenários que se vislumbrem.<sup>1</sup>

No Brasil, o pré-sal pode alçar o país a se tornar uma potência petrolífera, ficando entre as cinco maiores reservas mundiais. Nos Estados Unidos, o gás de xisto tem recebido um grande incremento de produção, e pode se tornar uma das maiores opções energéticas daquele país em curto espaço de tempo.<sup>2</sup> Entretanto, a exploração comercial do pré-sal e do gás de xisto irá aumentar ainda mais as emissões de CO<sub>2</sub>. O próprio pré-sal possui uma significativa quantidade de CO<sub>2</sub> associado ao gás natural que, se colocada na atmosfera, pode levar o Brasil a ser um dos países de maiores

emissões de gás de efeito estufa em alguns anos.<sup>3</sup>

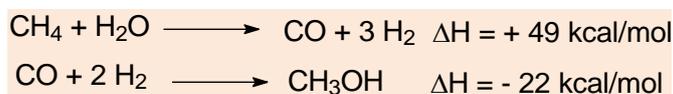
Industrialmente, o CO<sub>2</sub> tem aplicações limitadas. Ele é usado na carbonatação de bebidas e na produção de ureia, usada como fertilizante, pela reação com a amônia. Recentemente, a reação de CO<sub>2</sub> com óxido de etileno e óxido de propileno tem sido explorada na obtenção de carbonatos orgânicos cíclicos. A reforma seca do gás natural, onde o CO<sub>2</sub> reage com metano para produzir gás de síntese, uma mistura de CO e H<sub>2</sub>, também tem sido bastante estudada nos últimos anos (Esquema 1).<sup>4</sup> A cada dia surgem novas opções e o assunto tem sido motivo de muitas revisões.<sup>5</sup>



**Esquema 1.** Principais processos químicos utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima: produção de ureia, produção do carbonato de etileno e reforma seca do gás natural<sup>4</sup>

Um das melhores opções para conversão química do CO<sub>2</sub> é sua hidrogenação a metanol.<sup>6</sup> Este álcool tem inúmeras aplicações industriais e também é utilizado na produção de biodiesel. Atualmente, ele é produzido a partir do gás natural (esquema 2), que inicialmente é transformado em gás de síntese, uma mistura de CO e H<sub>2</sub>, com o uso de vapor d'água e catalisadores a base de níquel. Na sequência, o gás de síntese é transformado em metanol com o auxílio de catalisadores a base de Cu e Zn.<sup>7</sup> A reforma

do gás natural para produzir o gás de síntese é uma reação bastante endotérmica e, em geral, é a parte mais custosa do processo. Já a síntese de metanol é exotérmica, e o processo atual, considerado de baixa pressão, opera próximo a 100 bar para garantir máxima conversão de CO e elevada seletividade (> 99 %) a metanol.<sup>8</sup> Portanto, o metanol é hoje um insumo químico derivado de fonte fóssil, o gás natural, e tem ainda um grande consumo energético em sua produção.



**Esquema 2.** Produção de metanol a partir do gás natural

O contexto da Química Verde e da Química Sustentável vem ganhando importância nos últimos anos, tanto no meio acadêmico como no setor industrial.<sup>9</sup> Os processos e produtos químicos precisam ser seguros, e causarem os mínimos impactos ao meio ambiente. Dentre os 12 princípios da química verde, a catálise aparece em lugar de destaque, sendo a chave para a transformação eficiente de reagentes em produtos.<sup>10</sup> O uso de matérias-primas renováveis é um ponto também a se destacar. O CO<sub>2</sub> não pode ser considerado uma matéria-prima renovável, já que, em sua maioria, ele é produzido a partir da queima de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural. Entretanto, a possibilidade de utilização deste gás causador de efeito estufa em processos químicos tem despertado o interesse da comunidade científica e foi incluído no trabalho do Centro de Gestão de Estudos Estratégicos (CGEE) sobre Química Verde no Brasil.<sup>11</sup> Assim, o uso de CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a indústria química se insere no contexto não só de uma Química Verde, mas sobretudo de uma Química Sustentável, que visa prover o bem estar e as necessidades da população atual, sem afetar o bem estar e as necessidades das gerações futuras. É neste contexto que pretendemos mostrar a viabilidade técnica de produção do metanol verde, usando CO<sub>2</sub> como matéria-prima.

## 2. Processo Tradicional de Produção de Metanol

Os primeiros estudos para a síntese de metanol foram realizados ainda no século 19, a partir da passagem de uma mistura estequiométrica de hidrogênio e monóxido de carbono sobre pequenas partículas de zinco e óxido de zinco. As primeiras patentes foram concedidas à empresa alemã BASF em 1913, e descreviam a utilização do gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>) como matéria-prima para a produção de uma mistura de compostos orgânicos oxigenados, incluindo o metanol. A

produção do metanol atingiu escala industrial somente em 1923, a partir do desenvolvimento de um processo de alta pressão e o uso de catalisadores heterogêneos a base de óxido de zinco e óxido de cromo (ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O processo de alta pressão e os catalisadores de óxidos de zinco e cromo foram dominantes no uso industrial durante a primeira metade do século XX. As plantas construídas tinham capacidade média de produção de até 150 toneladas por dia de metanol, trabalhando a pressões de 250 a 260 bar e temperatura máxima de operação de 390 °C. Neste processo, a seletividade ou rendimento a metanol atingia valores de 90 a 94 % em massa e o tempo de vida do catalisador era de 4 a 5 anos. Neste período as principais empresas detentoras de tecnologia de produção do metanol e fabricação dos catalisadores foram a *BASF* (Alemanha), *ICI* (Reino Unido), *Du Pont* (Inglaterra) e *Montedison* (Itália).<sup>8</sup>

Com as melhorias nos processos de produção de gás de síntese, principalmente com eliminação de compostos contendo enxofre e organoclorados, catalisadores mais ativos a base de óxidos de cobre e zinco (CuO-ZnO) se tornaram uma alternativa viável para a indústria. Estes materiais possibilitaram a introdução de processos industriais a baixa pressão, que a partir de 1965, se tornaram a tecnologia predominante na produção de metanol a partir do gás de síntese. Entretanto, no desenvolvimento dos catalisadores de óxidos de cobre e zinco algumas limitações tiveram que ser superadas. Além da baixa resistência a presença de enxofre e cloro, cujo envenenamento era rápido e irreversível, estes catalisadores ainda eram altamente suscetíveis a sinterização, que é a perda de área específica do catalisador e consequente queda de atividade, devido à baixa estabilidade térmica.<sup>8</sup>

O sucesso comercial dos catalisadores de Cu e Zn nos processos a baixa pressão se deu a partir do uso de suportes e promotores na formulação catalítica. Aliados a uma melhor

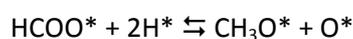
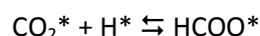
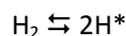
compreensão e domínio de novos métodos de preparação, os suportes e promotores permitiram a produção de catalisadores mais ativos e estáveis termicamente, atingindo um tempo de vida útil em escala industrial de 3 a 5 anos. As plantas industriais construídas tiveram uma maior capacidade de produção, acima de 1000 toneladas por dia, funcionando a pressão máxima de 100 bar e temperatura de operação na faixa de 220 a 300 °C. Houve um ganho significativo na seletividade e rendimento na produção do metanol, atingindo valores superiores a 99% em massa. Atualmente, este processo é bastante consolidado em todo o mundo, tendo como principais licenciadores de tecnologia a *BASF, Lurgi, Mitsubishi, Johnson Matthey, CCI e Haldor Topsoe*.<sup>8</sup>

### 3. Mecanismo da Reação de Produção de Metanol

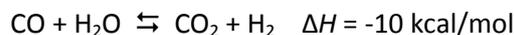
O mecanismo da reação para a produção de metanol a partir do gás de síntese é resumido no Esquema 3.<sup>8</sup> A água é formada pela reação do hidrogênio, seja com o oxigênio adsorvido em sítios de cobre ou com o oxigênio oriundo da estrutura do catalisador, causando sua redução. Esta água, por meio da reação de deslocamento (*shift*) produz dióxido de carbono e hidrogênio (Esquema 4). Dependendo da razão de CO e CO<sub>2</sub> na composição do gás de síntese, a presença de oxigênio adsorvido pode atingir até 30 % da superfície do cobre reduzido. Este é o sítio preferencial para a adsorção do CO<sub>2</sub>, que reage com hidrogênio adsorvido formando o radical formiato adsorvido no sítio ativo (HCOO\*) como intermediário. Na sequência, o formiato é reduzido a metóxido adsorvido, que pode então gerar o metanol por interação com hidrogênio adsorvido.

O mecanismo descrito sugere que é o CO<sub>2</sub> e não o CO o principal reagente a ser hidrogenado na produção do metanol, a partir do gás de síntese, sobre catalisadores de óxidos de Cu e Zn. Devido ao potencial de oxirredução destes óxidos metálicos, os sítios

ativos do catalisador podem ser o Cu metálico ou parcialmente oxidado (Cu<sup>+</sup>), ou ainda vacâncias aniônicas formadas na interface entre o Cu e ZnO. Esta configuração superficial facilitaria a adsorção do CO<sub>2</sub> e a contínua produção do mesmo no meio de reação pela reação de deslocamento (*shift*) ou oxidação do CO pelo oxigênio adsorvido, seguindo um esquema de reação em cadeia.



**Esquema 3.** Mecanismo de reação proposto<sup>8</sup> para a produção de metanol a partir do gás de síntese (\*representa a espécie adsorvida na superfície do catalisador)

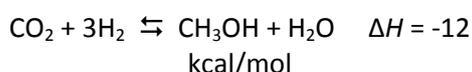


**Esquema 4.** Reação de deslocamento (*shift*)

Um estudo mais aprofundado realizado por Grabow e Mavrikakis<sup>12</sup> mostrou que, em condições industriais típicas, a hidrogenação do CO<sub>2</sub>, e não do CO, é responsável por dois terços de todo o metanol produzido a partir do gás de síntese. Este é um dado bastante intrigante, já que a presença de CO<sub>2</sub> nas misturas de gás de síntese (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) pode chegar até 10 % em volume. Para entender este resultado, o estudo mostra que grande parte do CO é transformado em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> via reação de deslocamento (*shift*), pela remoção de grupos hidroxilas (OH\*) e formação de COOH\* na superfície do catalisador: CO\* + OH\* → COOH\* e COOH\* + OH\* → CO<sub>2</sub>\* + H<sub>2</sub>O\*. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o Cu é um excelente catalisador para a reação de

deslocamento (*shift*), facilitando assim a conversão de CO a CO<sub>2</sub>. A partir de estudos com reagentes isotopicamente marcados (<sup>14</sup>CO e <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>), Chinchén et al.<sup>13</sup> mostraram que a principal fonte de carbono na síntese do metanol é oriunda do dióxido de carbono.

A luz destas evidências, os catalisadores de Cu e Zn são candidatos potenciais para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> (Esquema 5). Estes catalisadores podem ser preparados por diferentes formas, mas a coprecipitação de sais solúveis em pH em torno de 7 tem sido o método preferencial encontrado na literatura.<sup>7,14</sup> O uso de metais promotores como o Al, Si, Zr, Ga, Pd e Cr é bastante empregado para prevenir a sinterização do Cu e Zn, conferindo uma excelente estabilidade térmica ao catalisador.<sup>15</sup> Assim, abre-se uma excelente perspectiva para a produção do metanol verde, utilizando CO<sub>2</sub> gerado na queima de combustíveis fósseis como matéria-prima.



**Esquema 5.** Hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol

#### 4. Hidrogenação do CO<sub>2</sub>

No início da década de 1990 foi formado um consórcio no Japão constituído de empresas e laboratórios nacionais, financiado pela agência governamental NEDO (*New Energy and Industrial Technology Development Organization*), para buscar soluções para a mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> do país.<sup>16</sup> Foi estabelecida uma colaboração entre dois laboratórios, NIRE (*National Institute for Resources and Environment*) e RITE (*Research Institute of Innovation Technology for the Earth*), cujos resultados levaram a empresa *Mitsui Chemicals* a desenvolver um processo industrial para a produção de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>.<sup>17</sup> Um número

significativo de patentes foi depositado buscando a proteção intelectual da composição dos catalisadores, do método de preparação e das condições de pré-tratamento para a ativação dos catalisadores desenvolvidos. A Tabela 1 resume as principais informações contidas nas principais patentes depositadas no período.

Nota-se que os catalisadores desenvolvidos são catalisadores mássicos; ou seja, sem utilizar suportes, com teores elevados de Cu e Zn. Outros elementos são empregados na composição catalítica como promotores do catalisador. Uma variedade enorme foi utilizada, destacando o Al, Si, Zr, Ga, Pd, Cr, Mo, W e V. Basicamente, estes promotores aumentam a estabilidade térmica dos catalisadores, impedindo a sinterização do cobre e do zinco, sendo este o principal efeito de perda de atividade catalítica durante o uso prolongado desses materiais.

O processo desenvolvido pela *Mitsui Chemicals* parte de um conceito mais amplo, denominado de “Fixação Química do CO<sub>2</sub>”, onde o CO<sub>2</sub> a ser mitigado é oriundo de unidades industriais. O gás precisa ser purificado de compostos contendo enxofre e nitrogênio, notavelmente SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, pois estes envenenam os catalisadores metálicos utilizados para a síntese do metanol. Para que este processo seja totalmente sustentável, a fonte de hidrogênio deve ser renovável, o que consiste no grande desafio do processo da *Mitsui*, pois os processos atuais de produção de hidrogênio, reforma a vapor ou autotérmica, utilizam hidrocarbonetos fósseis e precisam de uma quantidade enorme de energia, pois envolvem reações endotérmicas. A *Mitsui*, neste sentido, está desenvolvendo fotocalisadores para a quebra da água (*water splitting*) em hidrogênio e oxigênio. Este é o grande gargalo do processo e vai requerer anos de P&D para uma planta de escala industrial, pois não há sentido utilizar hidrogênio de origem fóssil em um processo de mitigação de CO<sub>2</sub>. Espera-se uma eficiência energética de pelo menos 35 % na

transformação do CO<sub>2</sub> a metanol a partir do uso de hidrogênio oriundo da fotólise da água.<sup>17</sup>

Todo o trabalho de desenvolvimento da *Mitsui Chemicals* no projeto NIRE/RITE/NEDO foi feito em unidade de teste catalítico em escala de bancada, capaz de produzir 50 kg por dia de metanol.<sup>18</sup> A unidade prevê o reciclo de gases não reagidos, uma vez que a conversão de CO<sub>2</sub> é baixa, em torno de 20 %. Todos os gases da mistura de reação, tanto do reciclo quanto de alimentação, são comprimidos, uma vez que os testes são feitos a pressões elevadas. O reator empregado foi do tipo tubular com 38,4 mm

de diâmetro interno e 4000 mm de comprimento, possuindo, ainda, quatro zonas de aquecimento, para garantir a isotermicidade da reação. Os testes conduzidos foram de longo prazo, divididos em duas etapas: (1) 1000 horas de operação contínua a temperatura de 523 K, 5 MPa de pressão e 10000 h<sup>-1</sup> de velocidade espacial, seguida de (2) operação intermitente sob diferentes condições de reação: temperatura de 230 a 270 °C; pressão total de 3 a 7 Mpa; velocidade espacial de 5000 a 20000 h<sup>-1</sup>; e composição de reação com 26 % de CO<sub>2</sub> e 74 % de H<sub>2</sub>; totalizando 3500 horas de testes.

**Tabela 1.** Catalisadores desenvolvidos pela *Mitsui Chemicals* e descritos nas patentes depositadas

No. Patente	Depositante	Composição dos catalisadores (% mássico)	Método de preparação	Ativação (pré-tratamento)
EP0864360 (1998) US6048820 (2000)	NEDO/RITE Mitsui	CuO (20-60 %).ZnO (10-50 %).Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2-10 %) + SiO <sub>2</sub> (0.3-0.9 %) c/ ZrO <sub>2</sub> (0-40 %), Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0-10 %) PdO (0-10 %)	Coprecipitação de sais metálicos com SiO <sub>2</sub> coloidal	Temperatura de Calcinação: 480-690 °C
JP2010194421 JP2010194420 JP2010194419	Mitsui	CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com ZrO <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Coprecipitação de sais metálicos ácidos com agente precipitante e controle de pH	Temperatura de calcinação não mais alta do a temperatura de reação; Redução com H <sub>2</sub> entre 300-500 °C
JP11253804 (1999)	NEDO/RITE Mitsui	CuO or CuO.ZnO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> or MoO <sub>3</sub> ou WO <sub>3</sub> com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou ZrO <sub>2</sub>	Coprecipitação Impregnação Mistura	Secagem e calcinação em ar
JP7039755 (1995)	NEDO/RITE Mitsui Osaka Gas	CuO (20-70 %). ZnO (5-75 %). ZrO <sub>2</sub> (5-75 %)		
JP3258738 JP3258737 JP3151337	Mitsui (1991)	CuO.ZnO com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aquecimento da suspensão e evaporação + Grafite hidrofóbica fluorinada	

O catalisador desenvolvido a base de Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> foi preparado pelo método convencional de coprecipitação de sais solúveis dos metais presentes na

composição catalítica. O catalisador foi peletizado em um formato cilíndrico com 3 mm de diâmetro por 3 mm de altura. O reator foi então carregado com 3 L de

catalisador para a realização dos testes de desempenho catalítico. Antes da reação, o catalisador foi ativado em atmosfera de 5 % de H<sub>2</sub> e 95 % de N<sub>2</sub>, com um fluxo contínuo correspondente a uma velocidade espacial de 1000 h<sup>-1</sup>. A ativação foi realizada em três passos: (1) temperatura mantida a 140 °C por 5 h; (2) temperatura elevada a 270 °C em um período de 2 h; e (3) temperatura mantida a 270 °C por 2 h.

Os resultados obtidos mostram que a taxa de produção de metanol cresce com o aumento da pressão da reação. A taxa de produção foi de 580 g.h<sup>-1</sup> de metanol produzido por litro de catalisador para as seguintes condições de reação: temperatura de 250 °C, pressão de 5 Mpa, e velocidade espacial de 10000 h<sup>-1</sup>. Esta produtividade é 20 % menor do que se a reação estivesse sendo feita nas condições de equilíbrio termodinâmico. Os dados de seletividade dos produtos obtidos, de acordo com as condições de reação fixadas, até 1000 horas de operação, mostraram que a formação de metanol em relação aos produtos orgânicos, excetuando CO e água, foi de 99,7 %. Os subprodutos principais foram o CO, dimetil éter (DME), formiato de metila (MF), metano e etano. Em condições intermitentes de operação foi observado que a seletividade a metanol aumenta à medida que diminui o tempo de contato, temperatura e pressão. A seletividade a DME e metano são mais afetadas pela variação do tempo de contato e, principalmente, a temperatura mais altas, onde se observa uma maior formação destes subprodutos.

Comparada à síntese do metanol a partir do gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), a hidrogenação do CO<sub>2</sub> tem algumas desvantagens como a baixa conversão de equilíbrio e formação de quantidades significativas de H<sub>2</sub>O, pela estequiometria da reação. Porém, há vantagens importantes, como demonstradas no projeto RITE/NEDO: (1) a seletividade a

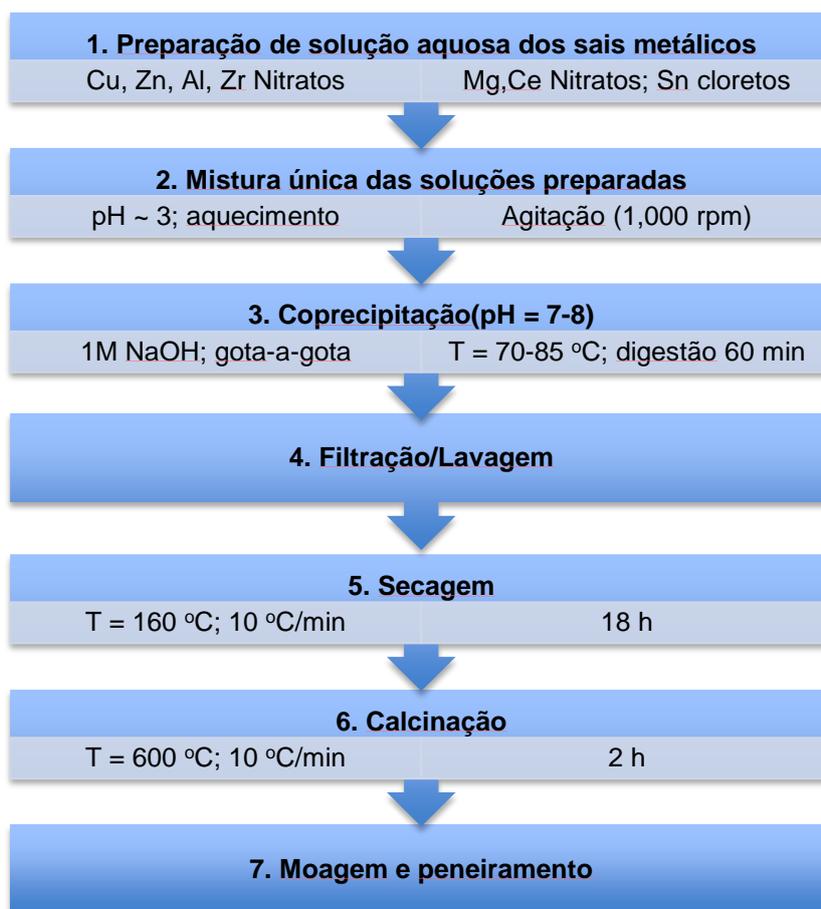
metanol é extremamente alta (> 99,5 %); (2) baixa concentração de alcoóis e cetonas superiores, que são muito difíceis de serem removidos na etapa de destilação do metanol bruto; (3) baixíssima formação de metano, fazendo desnecessária a operação de purga de gases dissolvidos; (4) o catalisador a base de Cu/ZnO foi muito estável e robusto durante todo o período de operação, apesar de toda a formação de água que afeta a estabilidade hidrotérmica destes catalisadores.

## 5. Obtenção do Metanol Verde

Os trabalhos desenvolvidos pelo consórcio NIRE/RITE/NEDO e aplicado industrialmente pela *Mitsui Chemicals* no Japão sobre a produção de metanol a partir do CO<sub>2</sub>, motivaram o desenvolvimento de estudos similares em nosso grupo. A ideia é, inicialmente, sintetizar um catalisador de referência e estudar o seu desempenho catalítico na produção de metanol, verificando a conversão e seletividade em função dos parâmetros operacionais. Estes resultados são descritos na sequência.

### 5.1. Preparo do catalisador

A Figura 1 mostra as etapas de preparação do catalisador de referência de Cu, Zn e Al pela técnica de coprecipitação. As variáveis mais importantes na preparação foram o pH, a temperatura de precipitação e o tempo de digestão. O aumento gradativo do pH, pela adição controlada de uma solução 1 M NaOH, provocou a precipitação dos cátions metálicos em seus respectivos hidróxidos insolúveis – M<sup>+x</sup>(OH)<sub>x</sub>.



**Figura 1.** Etapas de preparação do catalisador de referência para a síntese do metanol verde

A Figura 2 mostra o controle do pH e a mudança visual ocorrida durante a coprecipitação de sais solúveis de nitrato de cátions metálicos (Cu, Zn, Al):

- pH = 3 mostra uma solução límpida de cor azulada, característica do cátion de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), em maior concentração na solução aquosa dos cátions utilizados;
- pH = 5 inicia a precipitação do cobre em seu respectivo hidróxido insolúvel –

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  (s), evidenciado pela cor azulada mais clara da mistura;

- pH = 7-8 todos os cátions metálicos já precipitaram em seus respectivos hidróxidos; a coloração escura é uma boa indicação de que houve a formação de hidróxidos mistos dos cátions de metais de transição utilizados, de acordo com o esquema de reação para coprecipitação de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ :





pH = 3

pH = 5

pH = 7-8

Figura 2. Controle de pH durante a coprecipitação de sais solúveis de cátions de metais de transição (Cu, Zn, Al)

## 5.2. Avaliação Catalítica

A hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sobre o catalisador de Cu/Zn/Al preparado foi realizado numa unidade automatizada de alta pressão da *PID Eng&Tech*, mostrada na Figura 3. A unidade trabalha em pressão máxima de 100 bar e temperatura de 700 °C no reator. A vazão dos gases de reação são medidos e controlados por controladores de fluxo mássico calibrados. Três válvulas de 6 vias na unidade permitem o *by-pass* do reator ou do sistema de separação, com a injeção direta da mistura de reação e dos produtos em um cromatógrafo de fase gasosa (CG), acoplado

em linha e equipado com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD), para quantificação da conversão do  $\text{CO}_2$  e da seletividade dos produtos.

A Tabela 2 resume as condições de reação dos testes catalíticos. Inicialmente, foi feita a ativação do catalisador utilizando-se uma mistura de 10 % vol. de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$ . A reação foi estudada utilizando-se uma mistura de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  com composição molar 1:3, respectivamente. Foram variados parâmetros como temperatura e pressão, mantendo a velocidade espacial fixa em  $10 \text{ h}^{-1}$  e um tempo total de corrida de 8 h.



**Figura 3.** Unidade de reação da *PID Eng&Tech* de alta pressão acoplada a um CG com detectores FID e TCD

**Tabela 2.** Condições de avaliação catalítica do catalisador de síntese de metanol

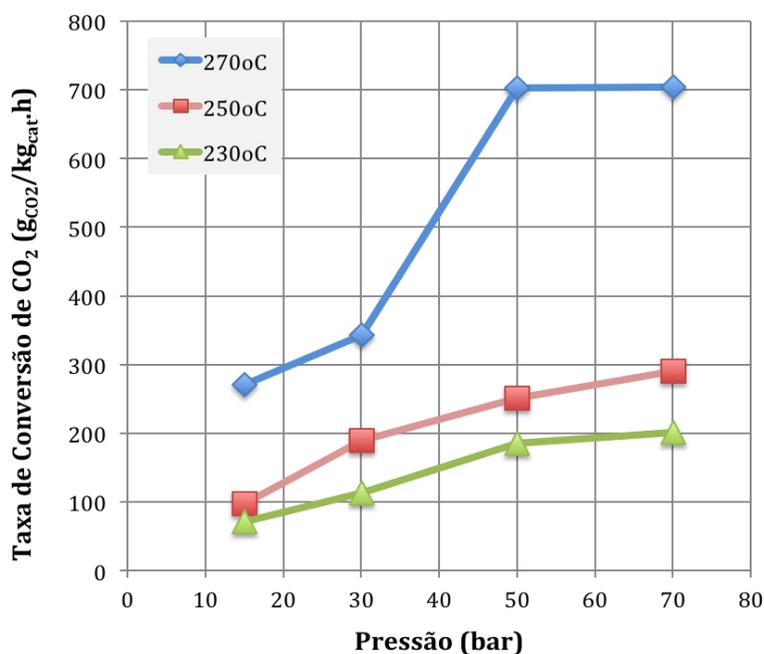
<p><b>Catalisador:</b> CuZnAl (50/40/10 mol %)</p> <p><b>Massa de catalisador:</b> 500 mg</p>
<p><b>Ativação do Catalisador:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura redutora: 10 % vol. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></li> <li>• Velocidade espacial WHSV de 4 h<sup>-1</sup> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Redução em 3 etapas:               <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 140 °C por 5 h;</li> <li>2. Aumento da temperatura para 270 °C em 2 h;</li> <li>3. 270 °C por 2 h.</li> </ol> </li> </ul> </li> </ul>
<p><b>Condições reacionais:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura de reação: 1:3 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> com razão molar 25/75 mol %           <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura: 230, 250, 270 °C</li> <li>• Pressão: 15, 30, 50 e 70 bar</li> </ul> </li> <li>• Velocidade espacial WHSV de 10 h<sup>-1</sup> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tempo de reação: 8 h</li> </ul> </li> </ul>

A Figura 4 mostra os resultados da atividade catalítica expressa na taxa mássica de conversão de CO<sub>2</sub> por quilograma de catalisador em função da temperatura e da pressão. A conversão de CO<sub>2</sub> é proporcional a temperatura e a pressão de reação empregadas. Maiores quantidades de CO<sub>2</sub> convertidas são obtidas em valores mais altos

destas variáveis de processo. Nota-se que o aumento de pressão, de 30 para 50 bar, tem um efeito mais significativo à temperatura de 270 °C. Entretanto, o aumento de pressão para 70 bar não resultou em uma maior taxa de conversão. A maior taxa de conversão nas faixas de pressão e temperatura estudadas foi de 700 g.h<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> por quilo de

catalisador a temperatura de 270 °C para as pressões de 50 e 70 bar a velocidade espacial fixa de 10 h<sup>-1</sup>. Isto correspondeu

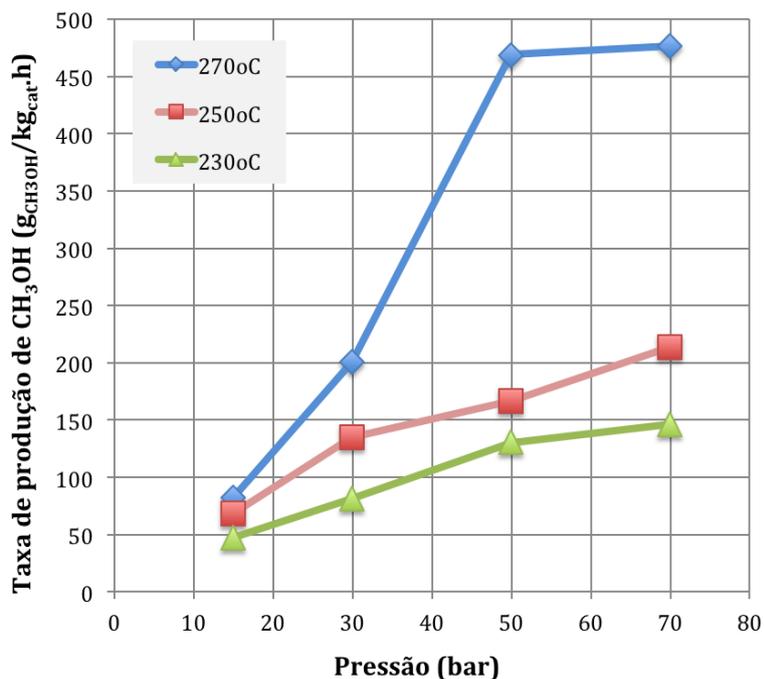
aproximadamente a uma conversão de CO<sub>2</sub> de 15 %.



**Figura 4:** Taxa de conversão de CO<sub>2</sub> em função da pressão e temperatura da reação para o catalisador de Cu/Zn/Al (50/40/10 mol %)

A Figura 5 mostra os dados obtidos para a formação do metanol. A taxa de produção do metanol foi também proporcional as variáveis de processo. Ou seja, os maiores rendimentos de metanol foram obtidos em temperatura e pressão de reação mais altas. O maior efeito na produtividade do metanol aconteceu à temperatura de 270 °C e pressões de 50 e 70 bar, com o valor próximo a 500 g.h<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>OH produzido por quilo de catalisador. Esta taxa de produção de metanol é superior em até 3 vezes das

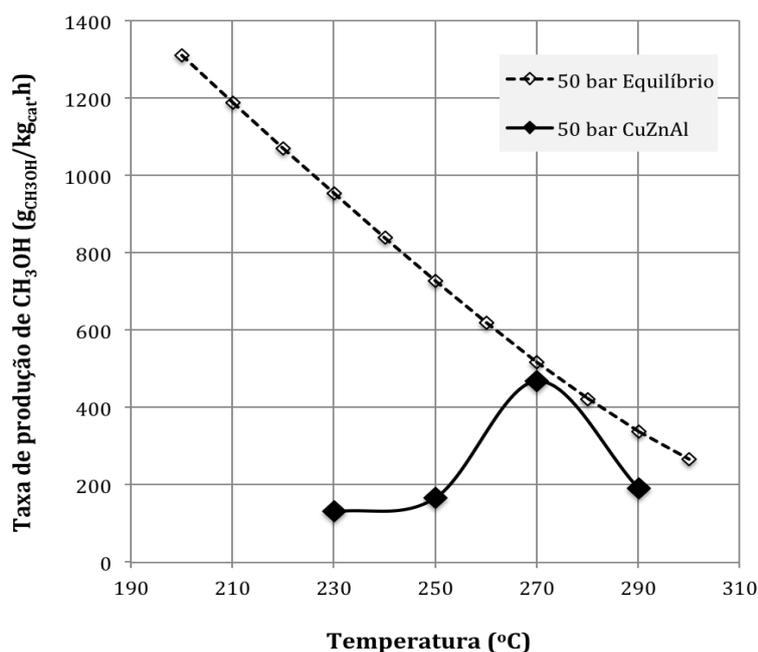
condições de operação com menores valores de temperatura e pressão. De acordo com o Esquema 5, a formação do metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> é fortemente influenciada pelo equilíbrio termodinâmico. Como ocorre uma contração no número de moles dos reagentes para os produtos, a maior taxa de conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH é favorecida pelo aumento da pressão de reação. Os resultados obtidos neste trabalho confirmam plenamente esta predição termodinâmica.



**Figura 5.** Taxa de produção de CH<sub>3</sub>OH em função da temperatura e pressão da reação para o catalisador de Cu/Zn/Al (50/40/10 mol %)

A partir do trabalho de Shen et al.,<sup>19</sup> a curva de conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub> a metanol em função da temperatura, para uma pressão de reação de 50 bar, é mostrada na Figura 6. Os dados evidenciam que a conversão de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura. Os valores de taxa de produção do metanol para o catalisador de Cu/Zn/Al (50/40/10) estudado são, também, mostrados na figura 6 para comparação com os dados de equilíbrio, em função da temperatura da reação. Nota-se que o catalisador estudado aproxima-se do valor de equilíbrio a temperatura de 270 °C

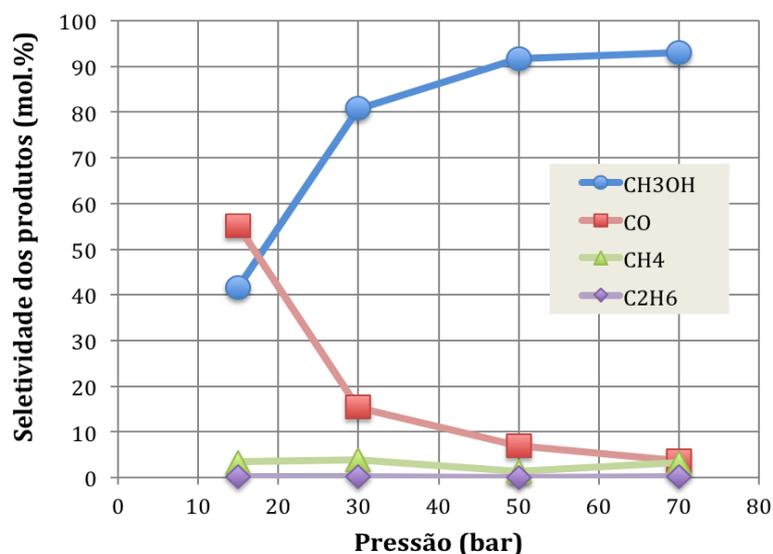
atingindo, aproximadamente, 90 % da conversão de equilíbrio termodinâmico. Em menores temperaturas, o catalisador apresenta uma atividade mais baixa, com taxas de conversão bem abaixo do equilíbrio termodinâmico. Entretanto, como a conversão de equilíbrio é inversamente proporcional a temperatura de reação, este resultado mostra a necessidade de desenvolvimento de catalisadores mais ativos, que operem a mais baixas temperaturas, de forma a se ter processos de conversão de CO<sub>2</sub> a metanol mais eficientes e econômicos.



**Figura 6.** Taxa de produção de CH<sub>3</sub>OH em função da temperatura de reação para a pressão de reação de 50 bar. Dados para o equilíbrio termodinâmico<sup>19</sup> e para o catalisador Cu/Zn/Al (50/40/10 mol %)

A presença de subprodutos de reação também precisa ser analisada. Além da formação do metanol, foram observados outros produtos de reação como o monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) e pequenos traços de etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). A seletividade ou distribuição molar percentual destes subprodutos em relação a do metanol é mostrado na Figura 7, em função da pressão de reação, para a temperatura de 270 °C. Nota-se que a seletividade a metanol é superior a 90 % para as pressões elevadas, de 50 e 70 bar. Entretanto, a diminuição da pressão da reação levou a um aumento significativo da formação de CO, que apresentou seletividade maior que a do

metanol na pressão de 15 bar. A formação de CO é atribuída a reação reversa do deslocamento do gás de água (Esquema 4). Esta reação é endotérmica, sendo favorecida a alta temperatura e baixa pressão de reação. As formações de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> não se mostraram sensíveis a pressão de reação. Os valores de seletividade se mostraram relativamente constantes na faixa de pressão estudada, com a produção de 3 a 4 % de metano e 0,2 % de etano. Outros subprodutos citados na literatura como o formiato de metila (HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) e o éter metílico (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) não foram observados neste estudo.



**Figura 7.** Seletividade dos produtos de reação da hidrogenação de CO<sub>2</sub> para o catalisador de Cu/Zn/Al (50/40/10 mol %), em função da pressão de reação, na temperatura de 270 °C e velocidade espacial de 10 h<sup>-1</sup>

## 6. Conclusões

O metanol verde pode ser produzido a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> em catalisadores de Cu e Zn com alta seletividade (> 90 %) e moderada atividade. A reação é fortemente influenciada pelo equilíbrio termodinâmico e maiores taxas de conversão do CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH são obtidas em baixa temperatura e alta pressão de operação. O catalisador de referência de Cu/Zn/Al (50/40/10) estudado apresentou um taxa de conversão próxima de 500 g.h<sup>-1</sup> por quilo de catalisador, o que correspondeu a 90 % do valor da taxa de equilíbrio termodinâmico, na temperatura de 270 °C e pressão de 50 bar. O maior desafio para fixação do CO<sub>2</sub> em metanol em escala industrial, de forma econômica e eficiente, consiste no desenvolvimento de catalisadores mais ativos que consigam operar em mais baixas temperaturas, onde o equilíbrio termodinâmico é mais favorecido.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao FUNTEC/BNDES, Braskem, CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Peters, G. P.; Andrew, R. M.; Boden, T.; Canadell, J. G.; Ciais, P.; Le Quéré, C.; Marland, G.; Raupach, M. R.; Wilson, C. The challenge to keep global warming below 2 °C. *Nature Climate Change* **2012**, 3, 4. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Paltsev, S.; Jacoby, H. D.; Reilly, J. M.; Ejaz, Q. J.; Morris, J.; O'Sullivan, F.; Rausch, S.; Winchester, N.; Kragha, O. The future of U.S. natural gas production, use, and trade. *Energy Policy* **2011**, 39, 5309. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Salameh, M. G. *USAE Working Paper No. 2109947* **2012**, p. 1-19.
- <sup>4</sup> Song, C. S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical

- processing. *Catalysis Today* **2006**, *115*, 2. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> a) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J.
- <sup>6</sup> Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3703; [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)] b) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kuhn, F. E. Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge?. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 8510; [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)] c) Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2365. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>7</sup> Olah, G. A.; Prakash, G. K.; Goepfert, A. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12881. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>8</sup> Liu, X. M.; Lu, G. Q.; Yan, Z. F.; Beltramini, J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 6518. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Lloyd, L.; *Handbook of Industrial Catalysts*, Springer: New York, 2011. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Beach, E. S.; Cui, Z.; Anastas, P. T. Green Chemistry: A design framework for sustainability. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 1038. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> a) Anastas, P. T.; Bartlett, L. B.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. *Catalysis Today* **2000**, *55*, 11; [[CrossRef](#)] b) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 3. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Assunção, F. C. R.; Carioca, J. O. B.; Almeida, M. F. L.; Seidl, P. R.; Silva Filho, D. A.; Medeiros, E. F., *Química Verde no Brasil: 2010-2030*. CGEE: Brasília-DF, 2010.
- <sup>13</sup> Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Chinchen, G. C.; Denny, P. J.; Parker, D. G.; Spencer, M. S.; Whan, D. A. Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants. *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 333. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Baltes, C.; Vukojevic, S.; Schuth, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 334. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Saito, M.; Murata, K. Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. *Catalysis Surveys from Asia* **2004**, *8*, 285. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> a) Saito, M.; Takeuchi, M.; Fujitani, T.; Toyir, J.; Luo, S. C.; Wu, J. G.; Mabuse, H.; Ushikoshi, K.; Mori, K.; Watanabe, T. Advances in joint research between NIRE and RITE for developing a novel technology for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, *14*, 763; [[CrossRef](#)] b) Saito, M. R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Catalysis Surveys from Asia* **1998**, *2*, 175. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Mitsui Chemicals Press Release 2008. [[Link](#)]
- <sup>19</sup> a) Ushikoshi, K.; Mori, K.; Kubota, T.; Watanabe, T.; Saito, M. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in a bench-scale test plant. *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, *14*, 819; [[CrossRef](#)] b) Ushikoshi, K.; Mori, K.; Watanabe, T.; Takeuchi, M.; Saito, M. A 50 kg/day class test plant for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1998**, *114*, 357. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Shen, W. J.; Jun, K. W.; Choi, H. S.; Lee, K. W. Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2000**, *17*, 210. [[CrossRef](#)]