Avaliação de Parâmetros Reacionais para Produção de MeOH via Hidrogenação do CO2

Michael L. M. da Silva1, \*, Victor V. L. Bezerra1, Paulo H. M. de Farias1, Elerson M. dos S. Costa1, Eliane B. de M. Medeiros1, Nelson M. de Lima Filho1.

1Laboratório de Processos Catalíticos-Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco.

\*Email:michael.lopes@ufpe.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - O principal produto da combustão dos combustíveis fósseis é o dióxido de carbono (CO2), que pode ser reutilizado como fonte de carbono para a produção de insumos químicos de alto valor agregado. Neste trabalho, foram realizadas reações de hidrogenação do CO2 com catalisador de cobre (Cu) promovido por óxido de molibdênio (MoO3), suportado em zeólita HZSM-22, 30%Cu-5%Mo/HZSM-22. O catalisador foi sintetizado utilizando a técnica de impregnação úmida. O catalisador produzido foi caracterizado através das técnicas de difração de raios X (DRX) e análise textural (BET, BJH, t-plot). Nas reações de hidrogenação catalítica do CO2, obteve-se informações sobre conversão do CO2 (%), e seletividades a CH4 (%) e MeOH (%). Para o catalisador em questão, investigou-se a influência da temperatura (220, 240 e 260°C), pressão (20, 25 e 30 bar) e velocidade espacial (0,3; 0,4 e 0,5 h-1). Obteve-se, resultados médios no estado pseudo-estacionário, de: conversão de CO2 (%) entre 9,7 e 17,4%; seletividades a CH4 (%) entre 5,3 e 31,7 e MeOH (%), entre 28 e 69%.

*Palavras-chave: Dióxido de carbono, Zeólitas, Molibdênio, Cobre, Metanol.*

ABSTRACT - The main product of fossil fuel combustion is carbon dioxide (CO2), which can be reused as a carbon source for the production of chemical inputs with high added value. In this work, CO2 hydrogenation reactions were carried out with a copper (Cu) catalyst promoted by molybdenum oxide (MoO3), supported on HZSM-22 zeolite, 30%Cu-5%Mo/HZSM-22. The catalyst was synthesized using the wet impregnation technique. The catalyst produced was characterized using X-ray diffraction (XRD) and textural analysis (BET, BJH, t-plot) techniques. In the catalytic hydrogenation reactions of CO2, information was obtained on the conversion of CO2 (%), and selectivities to CH4 (%) and MeOH (%). For the catalyst in question, the influence of temperature (220, 240 and 260°C), pressure (20, 25 and 30 bar) and space velocity (0.3; 0.4 and 0.5 h-1) were investigated. It was obtained, mean results in the pseudo-steady state, of: CO2 conversion (%) between 9.7 and 17.4%; selectivities to CH4 (%) between 5.3 and 31.7 and MeOH (%) between 28 and 69%.

*Keywords: Carbon Dioxide, Zeolites, Molybdenum, Copper, Methanol.*

## Introdução

Devido ao crescente avanço do setor industrial, a demanda energética aumenta drasticamente com o passar dos anos. Consequentemente ocorre um avanço da poluição no meio ambiente, visto que, a maior parte desses recursos energéticos são provenientes de combustíveis fósseis. Assim, torna-se necessário encontrar fontes de energia que emitam a menor quantidade possível de gases do efeito estufa (GEE), como por exemplo o CO2 (1-2).

 A hidrogenação do CO2 é uma estratégia eficaz para mitigar o problema ambiental e simultaneamente reduzir a dependência de combustíveis provenientes do petróleo. Essas reações catalíticas podem ocorrer sob a influência de diversos metais: cobre, ferro, cobalto, níquel, gálio, rutênio, entre outros. Sendo o Cu o principal metal aplicado à produção de metanol (2-3).

Como produto da reação de hidrogenação do CO2, os principais produtos são MeOH, CH4, e éter dimetílico, este último devido à uma reação de desidratação (4-6). As etapas reacionais da reação em questão estão ilustradas pela Figura 1.



**Figura 1.** Etapas reacionais da reação de hidrogenação do CO2 para CH4 via MeOH. Fonte: R. Hadjadj e colaboradores, 2020.

 Com base no que foi exposto, o trabalho teve como objetivo geral avaliar a hidrogenação do CO2 na presença de catalisadores bifuncionais: atividades metálicas atuando como centros ativos para adsorção de reagentes e quebra de ligações químicas, e atividade ácida realizada pela zeólita HZSM-22.Além da caracterização desse catalisador pelas técnicas: difração de raios X (DRX); análise textural (BET, BJH, t-plot).

## Experimental

*Preparação do catalisador.*

Os sais precursores formaram uma solução aquosa de nitrato de cobre hemi-pentahidratado [Cu((N2O6)\*2.5H2O] (MERCK, 99,9%) e heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH4)6Mo7O24.4H2O] (MERCK, 99,9%). Foi utilizado o método de impregnação incipiente para a deposição dos metais no suporte. Os sais foram pesados e solubilizados em um volume total previamente determinado pelo volume dos poros do suporte, a zeólita HZSM-22.

*Caracterizações do catalisador.*

O catalisador sintetizado foi caracterizado através das seguintes técnicas: análise textural (BET, BJH e t-plot), e difração de raios X (DRX).

Para a análise textural, do suporte e do catalisador foram submetidos à análise de adsorção e dessorção de N2 para medição das propriedades superficiais, como a área específica, volume de microporos e mesoporos e distribuição do diâmetro de poros. Para isso, as isotermas de adsorção e dessorção de N2 foram obtidas em um equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000. O catalisador foi pré-tratado a 300ºC, sob vácuo por 3 horas, a fim de remover impurezas presentes nos poros. As isotermas a 77 K foram obtidas na faixa de pressão parcial (P/P0) de 0,01 a 0,99.

A área específica do suporte e do catalisador foram determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). Os métodos t-plot e as-plot, foram aplicados para o cálculo do volume e a área de micro e mesoporos, respectivamente. A distribuição do diâmetro de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N2, pelo método BJH.

A técnica de difração de raios X foi conduzida em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced. Foram utilizados nas análises: método de pó, radiações de Cu-Kα (λ=1,5406 Å), filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. Os ensaios foram realizados com uma varredura angular 2θ de 5º a 50º, passo angular de 0,02º e tempo de passo igual a 1 s. Os picos contidos nos difratogramas foram identificados de modo qualitativo por comparação dos espectros de difração de raio X dos suportes com padrões do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

*Condições dos ensaios experimentais.*

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade reativa automatizada PID (Process Integral Development) MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech. Os parâmetros reacionais estudados foram a temperatura de reação, pressão e a velocidade espacial. A temperatura foi controlada com o auxílio do forno presente na unidade e foram estudadas as temperaturas de 220, 240 e 260°C. As pressões estudadas foram 20, 25 e 30 bar. As velocidades espaciais foram estudadas com o auxílio de um controlador de fluxo mássico específico para cada componente, CO2, N2 e H2. Foram avaliadas as seguintes velocidades espaciais: 0,3, 0,4 e 0,5 h-1.

Cada ensaio foi conduzido com uma quantidade de 0,5g de catalisador.

*Análise e quantificação dos componentes.*

As análises reacionais foram realizadas em linha em um cromatógrafo a gás 7890A da Agilent, com detectores FID (Flame Ionization Detector) e TCD (Thermal Conductivity Detector), cujas injeções cromatográficas ocorreram nas seguintes condições: o forno foi mantido a 40°C durante 10 min e aquecido até 240°C, com taxa de 20°C/min. O tempo total de análise foi de 25 min. Foi utilizado He 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 a válvula foram mantidos a 200°C, e os detectores aquecidos a 250°C. Para obtenção dos dados, as corridas ocorreram a cada 30 min (5 min de resfriamento).

Foram utilizadas as colunas HP-PLOT/Q e a HP-MOLESIEVE. A HP-PLOT/Q empregada apresentava um comprimento de 15m, diâmetro de 0,53 mm, e a HP-MOLESIEVE, cujo comprimento é de 30m, com diâmetro de 0,53 mm.

## Resultados e Discussão

*Caracterizações do catalisador.*

As isotermas de adsorção/dessorção de N2, a 77 K, utilizadas para obtenção das áreas superficiais dos suporte e do catalisador calcinado, estão ilustrada na Figura 2. Segundo a IUPAC (1982), as isotermas obtidas são classificadas do tipo I, características de materiais microporosos. É possível observar a ausência de histerese, comportamento característicos de sólidos microporosos.



**Figura 2.** Isotermas de adsorção/dessorção de N2 para a zeólita HZSM-22 e para o catalisador 30Cu-5Mo/HZSM-22.

A partir das isotermas da Figura 2 comentada anteriormente, foi possível calcular a área superficial específica (Sesp), o volume dos poros, (Vtotal) e diâmetro de poros (Dporo). Esses valores estão dispostos na Tabela 1.

De posse da Tabela 1, pode-se observar uma diminuição da área superficial, do volume e do diâmetro dos poros do suporte frente ao catalisador final. Esse comportamento pode ser explicado pela presença dos metais adicionados, fazendo com que haja esse comportamento (7-9).

**Tabela 1.** Valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros para o suporte, HZSM-22, e para o catalisador 30Cu-5Mo/HZSM-22.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisadores | Sespecífica (m2/g)a | Vtotal (cm3/g)b | Dporo (nm)c |
| HZSM-22 | 298,10 | 0,30 | 58,04 |
| 30Cu-5Mo/HZSM-22 | 32,18 | 0,08 | 29,45 |

Métodos de análise: a: BET; b: t-plot - as-plot; c: BJH;

Os difratogramas de Raios X estão ilustrados pela Figura 3. De acordo com o difratograma obtido, a zeólita HZSM-22 apresentou picos em valores de 2θ iguais a 8,2; 10,2; 12,8; 20,3; 24,2; 24,6 e 25,6° (triplete), picos específicos para esse suporte já descrito na literatura (10).

Pela Figura 3 ainda pode-se observar os difratogramas de raios-X do trióxido de molibdênio (MoO3). Os picos de difração específicos para valores de 2θ iguais a: 12,8; 23,3; 25,6; 27,2; 33,6; 38,9 e 49,2° (JCPDS-ICDD nº 84-1360).

Foram encontrados picos de difração referentes ao óxido de cobre CuO em valores de 2θ iguais a 35,4; 38,8 e 48,8°, O padrão de difração apresenta picos característicos nos ângulos em torno de referentes à estrutura monoclínica do CuO (JCPDS 89-2530) (11-12). (HUANG et al. 2013).

Pôde-se constatar que as estruturas cristalinas do suporte HZSM-22 não sofreu modificações notáveis após a impregnação dos metais.



30Cu-5Mo/HZSM-22

HZSM-22

MoO3

**Figura 3.** Difratometria de Raios X para o suporte, HZSM-22, para o molibdênio, e para o catalisador, 30Cu-5Mo/HZSM-22.

*Influência da temperatura.*

Os valores obtidos para a conversão do CO2 e seletividade em MeOH, e em CH4, estão ilustrados pela Figura 4. Como pode ser observado, a elevação da temperatura ocasionou um aumento na conversão do CO2, assim como na seletividade em CH4, que é um subproduto indesejável para a reação. Logo, o incremento da temperatura revelou diminuição do produto desejado, o MeOH. Percebe-se um aumento de aproximadamente 30% na conversão de CO2 com o aumento da temperatura de 220°C para 240°C e de 240° para 260°C. O efeito desse aumento ocasionou também uma maior formação do CH4 (aumentando um pouco mais de 100% em 240°C; e aproximadamente 75% em 260°C). A seletividade em metanol decresce com o aumento da temperatura pela consequência das reações consecutivas que são ocasionadas em elevadas temperaturas. Essas reações em questão são as reações de desidratação intermolecular entre moléculas de metanol, catalisadas pelas zeólita HZSM-22 (13-14).

CH4

CO2

**Figura 4.** Influência da temperatura na conversão do CO2, e na seletividade em MeOH e CH4. Condições: pressão de 30 bar, velocidade espacial de 0,4 h-1.

Esses produtos de desidratação são éteres, majoritariamente o éter dimetílico. Essas reações são favorecidas em um temperatura a partir de 260°C.

*Influência da pressão.*

Como ilustrado na Figura 5, o aumento da pressão tem um efeito similar entre a conversão do CO2 e a seletividade em metanol. Pelo o aumento da seletividade em metanol pode-se inferir que as reações de desidratação são desfavorecidas com o aumento da pressão. Com isso, a reação de hidrogenação do CO2 é seletiva apenas na etapa de hidrogenação, mas não na etapa consecutiva, a reação de desidratação do álcool (15).

CH4

CO2

**Figura 5.** Influência da pressão na conversão do CO2, e na seletividade em MeOH e CH4. Condições: temperatura 220°C, velocidade espacial de 0,4 h-1.

Outro ponto interessante a ser observado na Figura 5, é que a seletividade em metano é diminuída com o aumento da pressão. Alguns estudos relatam a seletividade em metano em pressão mais brandas, próxima à pressão atmosférica (4). Logo, o comportamento observado está de acordo com o descrito pela literatura.

*Influência da velocidade espacial.*

Por meio da Figura 6 é possível observar uma diminuição da conversão do CO2 com o aumento da velocidade espacial, variação de 0,3 para 0,4 h-1. No entanto, esse comportamento foi observado de forma mais singela quando a variação foi de 0,4 para 0,5 h-1. O aumento da velocidade espacial reflete em um menor tempo de residência dos reagentes dentro do reator e em contato com o catalisador. Isso reflete na diminuição da conversão do reagente de partida (16).

Por outro lado, a seletividade em metanol foi favorecida com o aumento do velocidade espacial. Como esse produto pode sofrer algumas reações consecutivas, formação de metano e de éter dimetílico, sua seletividade é favorecida pelo baixo tempo de residência no reator, que limita a reação até essa etapa.

h-1

h-1

h-1

CH4

CO2

**Figura 6.** Influência da velocidade espacial na conversão do CO2, e na seletividade em MeOH e CH4. Condições: temperatura 220°C, pressão 30 bar.

Similarmente, a seletividade em metano também segue um comportamento de queda, uma vez que ele não será produzido via reação consecutiva do metanol ou pela reação direta com o CO2.

## Conclusões

De acordo com dados obtidos e apresentados, foi possível observar que os parâmetros estudados, temperatura, pressão e velocidade espacial, foram importantes critérios reacionais que influenciaram diretamente a reação. Pode-se concluir que a conversão do CO2 é diretamente proporcional ao aumento da temperatura e pressão, mas inversamente proporcional à velocidade espacial.

Outro aspecto a ser comentado é a reação consecutiva do metanol para a produção de éter dimetílico, reação essa favorecida em elevadas temperaturas.

A seletividade em metanol mostrou-se favorecida em condições de temperaturas mais brandas, 220°C, elevadas pressões, 30 bar, e com uma maior velocidade espacial.

Por fim, pode-se concluir que os resultados obtidos estão de acordo com o descrito pela literatura, e asseveram a veracidade e qualidade dos dados obtidos e discutidos.

## Agradecimentos

À FINEP, Financiadora de Estudos e Projetos, ao Programa de Recursos Humanos da ANP, PRH 30.1, a CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao Laboratório de Processos Catalíticos, LPC, e a Universidade Federal de Pernambuco.

## Referências

1. M. Kanaani, B. Sedaee, M. Asadian-Pakfar, M. Gilavand, Z. Almahmoudi, Journal of Cleaner Production, 2023, 135785.
2. Y. Jiang, K. Wang, Y. Wang, Z. Liu, X. Gao, J. Zhang, Q. Ma , S. Fan, T. S. Zhao, M. Yao, Journal of CO2 Utilization, 2023, 67, 102321.
3. A. Francis, M. S. Ramyashree, S. S. Priya, S. H. Kumar, K. Sudhakar, W. K. Fan, M. Tahir, International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47, 36418-36432.
4. R. P. Ye, J. Ding, W. Gong, M. D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C. K. Russell, Z. Xu, A. G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.G. Yao, Nature Communications. 2019, 10, 5698.
5. M. D. Higham, M. G. Quesne, C. R. A. Catlow, Dalton Transactions. 2020, 49, 8478-8497.
6. R. Hadjadj, I. G. Csizmadia, P. Mizsey, S. K. Jensen, B. Viskolcz, B. Fiser, Chemical Physics Letters, 2020, 746, 137298.
7. S. Ren, W. R. Shoemaker, X. Wang, Z. Shang, Z. Klinghoffer, Fuel. **2019**, 239, 1125-1133.
8. X. Ren, J. Cao, X. Zhao, Z. Yang, T. Liu, X. Fan, Y. Zhao, X. Wei, Fuel. **2018**, 218, 33-40.
9. G. Li, L. Yan, R. Zhao, F. Li, Fuel, **2014**, 130, 154-159.
10. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins In *Collection Of Simulated Xrd Powder Patterns For Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, **2007**;Vol. 5, 1-586.
11. S. Natesakhawat, J. W. Lekse, J.P. Baltrus, P.R. Ohodnicki, B.H. Howard, X. Deng, C. Matranga, Acs Catal. **2012**. 8, 1667–1676.
12. F. Huang, Y. Zhong, J. Chen, S. Li, Y. Li, F. Wang, S. Feng, Analytical Methods. **2013**, 5, 3050.
13. E. Catizzone, G. Bonura, M. Migliori, F. Frusteri, G. Giordano, Molecules. **2018.** 23, 1-28.
14. A. K. Jamil, O. Muraza, K. Miyake, H. M. Mohamed, Energy Fuels. **2018,** 11, 11796-11801.
15. V. Doluda, N. Lakina, A. Sidorov, A. Stepacheva, V. Matveeva, M. Sulman, E. Sulman, Chemical Engineering Transactions. **2018**, 70, 1357-1362.
16. T. Witoon, T. Permsirivanich, N. Kanjanasoontorn, C. Akkaraphataworn, A. Seubsai, K. Faungnawakij, C. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Catalysis Science And Technology. **2015,** 5, 2347–2357.