

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Tássia Caroline Passos Pereira

**Utilização do CO₂ em substituição ao O₂ na ativação
de Cu-MAZ na oxidação do metano a metanol**

São Carlos
Outubro de 2022

Tássia Caroline Passos Pereira

**Utilização do CO₂ em substituição ao O₂ na ativação de Cu-MAZ na oxidação
do metano a metanol**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para defesa de tese, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos
Outubro de 2022

Pereira, Tássia Caroline Passos

Utilização do CO₂ em substituição ao O₂ na ativação de Cu-MAZ na oxidação do metano a metanol / Tássia Caroline Passos Pereira -- 2022.
97f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): José Maria Corrêa Bueno

Banca Examinadora: Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez,
Thiago Faheina Chaves, Leandro Martins, Luiz Antonio
Magalhães Pontes

Bibliografia

1. Engenharia Química. 2. Pesquisa e Desenvolvimento
de Processos Químicos. 3. Catálise Heterogênea . I.
Pereira, Tássia Caroline Passos. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Tássia Caroline Passos Pereira, realizada em 27/10/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Thiago Faheina Chaves (RHODIA)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes (UFBA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Dedico este trabalho às pessoas que estiveram comigo durante toda essa etapa. Em especial aos meus pais Silvana e Marcos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me guiar e iluminar durante essa jornada. À minha mãe Silvana, ao meu pai Marcos e à minha irmã Tayanna pelo apoio e carinho durante esses anos.

Agradeço ao Luiz por todo o apoio, paciência, carinho e por toda a ajuda durante essa jornada.

À Brenda pelos momentos compartilhados nesta etapa.

Ao professor Dr. José Maria Corrêa Bueno, pela orientação, pelo seu tempo e disponibilidade em me auxiliar durante toda essa caminhada.

Aos colegas de grupo pelo companheirismo e toda a ajuda durante a realização deste trabalho. Agradeço em especial a Stefanie, a Yasmin e a Jussara que me ajudaram muito no trabalho experimental no decorrer deste Doutorado.

Ao Carlos, ao professor Dr. Alejandro Castillo e ao seu aluno Asdrubal pelas colaborações no trabalho contribuindo com os dados de DFT.

Agradeço também ao Dr. Thiago Faheina, que deu muito suporte na realização das sínteses realizadas neste projeto.

Ao professor Dr. João Batista, pela imensa ajuda na construção da linha de reação utilizada para os testes catalíticos deste trabalho e pelas contribuições no exame de Acompanhamento e de Qualificação.

Ao professor Dr. Jean Marcel Gallo, e ao professor Dr. Leandro Martins pelas contribuições nos exames de Acompanhamento e Qualificação respectivamente.

Ao Dr. Thiago Faheina, e aos professores Dr. Luiz Pontes, Dr. Leandro Martins e ao Dr. Ernesto Urquieta por aceitarem colaborar e avaliar este trabalho participando da banca examinadora de defesa de tese.

Ao professor Dr. José Mansur por disponibilizar o cromatógrafo a gás para as análises dos testes catalíticos e às suas alunas Isa, Ananda e Thiele por nos auxiliarem durante os experimentos.

Ao CPqMAE, em especial ao professor Dr. Ernesto Urquieta, ao Ricardo e à Monize pelas análises de UV-vis *in situ*.

Ao professor Dr. Jean Gallo e ao seu aluno Gustavo Iga pelas análises de RMN.

Ao Samuel, Oscar e Ademir por todo o suporte dado durante esses anos.

Ao Laboratório de Caracterizações Estruturais (LCE) da Universidade Federal de São Carlos pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processo nº 2018/26459-3 e processo nº 2018/01258-5) pelo apoio financeiro essencial para realização dessa pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 132827/2018-2.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“O tempo é o melhor autor, sempre
encontra um final perfeito.”*

Charles Chaplin

RESUMO

A conversão de metano em metanol é um desafio há décadas devido à alta reatividade do metanol em comparação ao metano. Um dos desafios dessa reação para levá-la a escala industrial era o de encontrar um oxidante mais seguro do que os que eram utilizados a base de oxigênio molecular e que não diminuísse a produção de metanol do catalisador devido substituição do oxidante. Neste trabalho demonstrou-se que utilizando catalisadores Cu-MAZ o O₂ pode ser substituído por CO₂, criando assim um processo livre de oxigênio molecular, e conseqüentemente mais seguro. Foi utilizado a técnica de UV-vis *in situ* e Cálculo da Teoria do Funcional da Densidade para identificar as espécies ativas nos catalisadores Cu-MAZ. A metodologia utilizada permitiu que fosse possível identificar as espécies que reagem com CH₄ em diferentes condições de ativação. A ativação com inerte (He) permitiu identificar a presença de uma pequena fração de espécies ativas do tipo [Cu₃O₃]²⁺. Já ao investigar as espécies que reagiram com CH₄ após a ativação com O₂ ou CO₂ concluiu-se que a principal espécie ativa em catalisadores Cu-MAZ é do tipo 2[CuOH]⁺. O CO₂ foi capaz de reoxidar o Cu⁺ proveniente das espécies [Cu₃O₃]²⁺, mas não reoxidou Cu⁺ gerado das espécies 2[CuOH]⁺. Essas espécies de Cu⁺ são reoxidadas pela H₂O acima de 200 °C, e para a atividade do material ser totalmente reestabelecida é necessário um tratamento térmico com um gás oxidante que pode ser o CO₂ no lugar do O₂. Em alta temperatura o CO₂ desorver o metanol dos sítios ativos. A utilização do CO₂ na ativação dos catalisadores Cu-MAZ resultou em uma produtividade de metanol maior do que quando se utilizou O₂, e ainda possibilita que seja realizado um processo modulado alternando os reagentes na alimentação do reator sem que haja risco de segurança.

Palavras chaves: Metano; metanol; zeólita ômega; dióxido de carbono; UV-vis *in situ*.

ABSTRACT

Converting methane to methanol has been a challenge for decades due to the high reactivity of methanol compared to methane. One of the challenges of this reaction to take it to an industrial scale was to find a safer oxidant than those that were used based on molecular oxygen and that it does not decrease the methanol production of the catalyst due to the replacement of the oxidant. In this work it was demonstrated that using Cu-MAZ catalysts O_2 can be replaced by CO_2 , thus creating a process free of molecular oxygen, and consequently safer. The in-situ UV-vis technique and Density Functional Theory Calculation were used to identify the active species in the Cu-MAZ catalysts. The methodology used made it possible to identify the species that react with CH_4 under different activation conditions. Activation with inert (He) allowed to identify the presence of a small fraction of active species of the $[Cu_3O_3]^{2+}$ type. When investigating the species that reacted with CH_4 after activation with O_2 or CO_2 , it was concluded that the main active species in Cu-MAZ catalysts is the $2[CuOH]^+$ type. CO_2 was able to reoxidize Cu^+ from the $[Cu_3O_3]^{2+}$ species, but did not reoxidize Cu^+ generated from the $2[CuOH]^+$ species. These Cu^+ species are reoxidized by H_2O above $200\text{ }^\circ\text{C}$, and for the activity of the material to be fully reestablished, a heat treatment with an oxidizing gas that can be CO_2 instead of O_2 is necessary. At high temperature, CO_2 was also able to desorb methanol from the active sites. The use of CO_2 in the activation of Cu-MAZ catalysts resulted in a higher productivity of methanol than when using O_2 , and still allows a modulated process to be carried out by alternating the reactants in the reactor feed without any safety risk.

Keywords: Methane; methanol; omega zeolite; carbon dioxide; UV-vis *in situ*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais rotas para conversão de Metano. Adaptado de (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).	20
Figura 2: Vias de transformação do metano para os produtos da reação de oxidação do metano sobre CuMOR, reveladas por espectroscopia de RMN e FTIR. Adaptado de (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020).....	23
Figura 3: Via de oxidação do metano sobre espécies isoladas de cobre-oxo (a) e dímeros de cobre-oxo (b), estabilizado em mordenita com uma razão Si/Al alta (46) e baixa (6), respectivamente (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020).....	24
Figura 4: Via metabólica das bactérias metanotróficas. Adaptado de (SOLOMON et al., 2014).	26
Figura 5: Processo de síntese hidrotérmica de zeólitas. Adaptado de (MOLINER, 2018).	28
Figura 6: Projeção da topologia da MAZ ao longo do eixo [001] indicando os dois sítios tetraédricos cristalográficos não equivalentes chamados T1 e T2 (GOOSSENS et al., 2000)	30
Figura 7: Estrutura da zeólita ômega ao longo do eixo [001] (esquerda) e perpendicular ao eixo c cristalográfico (direita). Adaptado de (IZA-SC, 2021).....	30
Figura 8: Representação esquemática da reoxidação do CuI a CuII pela água e a formação de H ₂ . Adaptado de (SUSHKEVICH et al., 2017)	32
Figura 9: Possíveis vias para formação de hidróxidos não ativos nos sítios de cobre-oxo através da ativação com vapor d'água, todos os íons de cobre têm estado de oxidação +2 (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020).....	33
Figura 10: Comparação entre o ciclo de reação convencional e novo ciclo proposto neste trabalho.....	34
Figura 11: Difratoograma da zeólita ômega pura e dos catalisadores de cobre-ômega sintetizados pelo método de troca iônica variando o número de troca.....	46
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores Cu-MAZ: a) 1Cu _{2,7} MAZ; b) 2Cu _{2,7} MAZ e c) 3Cu _{2,7} MAZ.....	47
Figura 13: Espectros de RMN de Al para os catalisadores Cu-MAZ e para a zeólita ômega antes das trocas iônicas.....	48
Figura 14: Resultados catalíticos do catalisador 1Cu _{2,7} MAZ (3,2 %Cu m/m) no processo isotérmico utilizando CO ₂ para ativação	51

Figura 15: Análise Termogravimétrica dos catalisadores de cobre-ômega.....	53
Figura 16: Espectros DR UV-vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) durante ativação com O ₂ em 450 °C e fluído CO ₂ também em 450 °C	57
Figura 17: Espectros DR UV-vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ). a) Espécies formadas na ativação com O ₂ em 450 °C; b) Espécies presentes no catalisador após aquecimento sob fluxo de CO ₂ também em 450 °C .	57
Figura 18: Bandas referentes a duas espécies [CuOH] ⁺ próximas (a), aos clusters trinucleares de cobre (b) e aos clusters dinucleares de cobre (c) presentes nos anéis de 8 membros da zeólita ômega (8-MRs) calculadas pela Teoria do Funcional da Densidade	58
Figura 19: Espectros de DR UV-Vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) a 450 °C: a) Subtração do espectro coletado sob fluxo de O ₂ pelo de Ar; b) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de Ar; c) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de CH ₄ e (d) Subtração do espectro em O ₂ pelo em Ar e subtração do espectro em Ar pelo em CO ₂ em 450 °C	60
Figura 20: Etapas de reação propostas para a formação de aglomerados de cobre ([Cu ₃ O ₃] ²⁺) em Cu-MOR a. Adaptado de (IKUNO et al., 2019) ^a	64
Figura 21: Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de CH ₄ do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) em diferentes temperaturas após auto-redução (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C.....	65
Figura 22: Espectros de DR UV-Vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ). Comparação da redução do cobre em diferentes temperaturas pelo CH ₄ e da auto-redução do cobre pelo argônio a 450 °C. Os espectros foram subtraídos na mesma temperatura de redução do espectro.....	66
Figura 23: Subtração do espectro coletado sob fluxo de O ₂ do espectro coletado sob fluxo de meta CH ₄ no (1) do catalisador com 5,5% Cu m/m (2Cu2.7MAZ) a 350 °C: a) o espectro sob fluxo de CH ₄ foi coletado após 1 minuto de contato do gás com a amostra e b) o espectro sob fluxo CH ₄ foi coletado após 60 minutos de contato com a amostra	68
Figura 24: Espectros de DR UV-Vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) a 350 °C: a) Subtração do espectro coletado sob fluxo de O ₂ pelo de CH ₄ (1); b) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de metano; c)	

Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de CH ₄ (2) e (d) Comparação entre os espectros mostrados na figura a), b) e c)	69
Figura 25: Subtração do espectro coletado sob fluxo de oxigênio pelo de CH ₄ do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) em diferentes temperaturas (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C	72
Figura 26: Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de CH ₄ do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) em diferentes temperaturas (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C	73
Figura 27: Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO ₂ pelo de CH ₄ do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ), após 1 ciclo de reação, em diferentes temperaturas (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C	75
Figura 28: Curva de calibração utilizada para os dados coletados no cromatógrafo a gás - Shimatzu	86
Figura 29: Curva de calibração utilizada para os dados coletados no cromatógrafo a gás - Agilent	86
Figura 30: Difratoograma da síntese da zeólita ômega com diferentes razões Si/Al nominais (5,0, 7,5 e 10,0), variando o tempo de cristalização e a utilizando semente na síntese.....	87
Figura 31: Comparação entre os espectros coletados após 1 minuto de contato com metano: a) Espectro referente a primeira etapa com CH ₄ e b) Espectro referente a segunda etapa com CH ₄	88
Figura 32: Produção de CH ₃ OH x Cu/Al para catalisadores Cu-MOR com diferentes razões Si/Al (6,5 e 10,0) ativadas com O ₂ ou CO ₂	91
Figura 33: Resultados catalíticos do catalisador 1Cu6,5MOR (2,5%Cu m/m) no processo isotérmico ativando com CO ₂	92

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Ilustração do procedimento 1 da análise de UV-vis <i>in situ</i>	39
Esquema 2: Ilustração do procedimento 2 da análise de UV-vis <i>in situ</i>	40
Esquema 3: Ilustração do procedimento 3 da análise de UV-vis <i>in situ</i>	41
Esquema 4: Ilustração do procedimento 4 da análise de UV-vis <i>in situ</i>	42
Esquema 5: Representação de um ciclo reacional a seco	71
Esquema 6: Função do CO ₂ na formação das espécies de cobre	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do gás natural. Adaptado de (OLIVEIRA; AGUIAR, 2009) ...	18
Tabela 2: Composição química dos catalisadores Cu-MAZ.....	47
Tabela 3: Resultados catalíticos realizados com ativação do catalisador a 450 °C e reação a 250 °C a 1 bar (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).	49
Tabela 4: Resultados catalíticos de reciclo utilizando CO ₂ na ativação e reativação do catalisador*.....	50
Tabela 5: Influência do tempo de ativação e reação e teste para catalisador não calcinado. O catalisador utilizado foi o 1Cu _{2,7} MAZ (3,2 % m/m Cu). A temperatura de ativação foi de 450 °C e a temperatura de reação foi de 250 °C (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).....	53
Tabela 6: Reações com o catalisador de 1Cu _{2,7} MAZ realizando a extração de metanol com CO ₂ a 450 °C.....	55
Tabela 7: Comparação de testes catalíticos entre catalisadores Cu-MAZ previamente auto-reduzidos e reativados com CO ₂ e que foram apenas ativados com CO ₂ , sem sofrerem auto-redução.....	64
Tabela 8: Bandas atribuídas as espécies ativas discutidas ao longo deste trabalho	76
Tabela 9: Composição química dos catalisadores.	89
Tabela 10: Resultados catalíticos realizados com ativação do catalisador a 450 °C e reação a 250 °C a 1 bar (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).....	90
Tabela 11: Resultados catalíticos realizados com ativação do catalisador a 450 °C e reação a 250 °C a 15 bar (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).	91

LISTA DE ABREVIATURAS

Cu-MAZ	Cobre-Ômega
Cu-MOR	Cobre-Mordenita
Cu-zeólita	Cobre-zeólita
DME	Éter Dimetílico
Gme	gmelinita
MAZ	Mazita (Zeólita Ômega)
MOR	Mordenita

LISTA DE SIGLAS

²⁷ Al-MAS-RMN	Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido de Alumínio
ΔH°	Varição de entalpia
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DRX	Difração de Raios-X
EPR	Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Ressonância Paramagnética eletrônica
EXAFS	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ICP-OES	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (<i>International Zeolite Association</i>)
LMCT	Transferência de Carga Metal Ligante
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMOs	Enzimas <i>Metano-monooxigenase</i>
MRs	<i>Membered rings</i>
OPMM	Oxidação parcial do metano a metanol
pMMO	Enzimas <i>Metano-monooxigenase</i> particulado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
sMMO	Enzimas <i>Metano-monooxigenase</i> solúvel
TG	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta/visível
XANES	Espectroscopia de Absorção de Raios X perto da Borda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	Oxidação do Metano	18
3.2.	Enzimas Metano-monooxigenase (MMOs)	26
3.3.	Zeólita	27
3.3.1.	Zeólita Ômega	29
3.4.	Agentes Oxidantes	30
3.5.	Auto-Redução	34
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1.	Zeólita Ômega (10SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 2.4Na ₂ O: 0,24TMA ₂ O: 110H ₂ O)	36
4.2.	Zeólita Mordenita	36
4.3.	Preparo dos Catalisadores Cobre-zeólita	37
4.4.	Caracterização dos catalisadores	37
4.4.1.	Difração de Raios-X (DRX)	37
4.4.2.	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) 38	
4.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
4.4.4.	Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido de Alumínio (²⁷ Al-MAS-RMN)	38
4.4.5.	Análise Termogravimétrica (TG)	38
4.4.6.	Espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV-vis) <i>in situ</i>	39
4.5.	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	42
4.6.	Testes Catalíticos	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.	CONCLUSÃO	78
7.	TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	APÊNDICE A	86
	APÊNDICE B	89

1. INTRODUÇÃO

O metano é um hidrocarboneto de alto valor calorífico com baixo teor de carbono, o que faz com que este seja um importante vetor energético, tornando-o um possível substituto para o carvão e o petróleo (REDDY; KIM; SONG, 2013). Entretanto, sua presença na atmosfera não deixa de ser indesejável, visto que o metano é um dos principais gases de efeito estufa, sendo o segundo gás poluente presente em maior quantidade na atmosfera, ficando atrás apenas do dióxido de carbono. Portanto, é uma das principais causas das alterações climáticas, o que torna muito importante a busca por meios de converter esse gás poluente em produtos de alto valor agregado como por exemplo o metanol (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).

Na indústria o metanol é produzido a partir do gás de síntese, que é obtido principalmente pela reforma do vapor de metano. Contudo processos alternativos para a conversão de metano em metanol estão sendo estudados há vários anos, pois a conversão indireta demanda uma alta energia, o que acarreta num alto custo do processo (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).

Considerando a grande quantidade de reservas de gás natural e o impacto causado pelo metano ao meio ambiente, cresce o interesse na reação de oxidação parcial do metano a metanol em baixas temperaturas (OPMM), logo o desenvolvimento de materiais que podem ser utilizados como catalisadores nas reações de oxidação parcial do metano são de grande importância (KULKARNI et al., 2018). A OPMM consiste basicamente em um processo cíclico dividido em três etapas: A ativação do catalisador em temperaturas em torno de 450 °C; a reação com metano em aproximadamente 200 a 250 °C; e a extração do metanol com vapor d'água (realizada na mesma temperatura de reação) ou extração com água líquida (realizada em temperatura ambiente) (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020). Contudo há o desafio de estabilizar o metanol e evitar que este seja oxidado a CO₂, pois o metanol é mais reativo do que o metano pelo fato da força de ligação C-H do metanol ser menor do que a do metano. Logo o desafio desta reação é a seletividade, ou seja, o desafio é estabilizar o metanol de forma que a reação de oxidação não continue levando à oxidação total do CH₄ (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).

Na natureza existem enzimas que são capazes de oxidar o metano em metanol. Estas são chamadas de Enzimas Metano-monooxigenase (MMOs). Elas estão

presentes nas bactérias metanotróficas que são capazes de produzir metanol durante sua rota metabólica (SOLOMON et al., 2014). Com intuito de imitar a rota metabólica destas enzimas, vem sendo estudados catalisadores que possam realizar a oxidação parcial do metano a metanol. MARKOVITS et al., 2016 estudou catalisadores de cobre incorporados a ZSM-5 e reportou que os sítios de cobre formados dependem diretamente da razão Si/Al da zeólita e da distância de dois ou mais átomos de Al na estrutura.

Vários trabalhos foram realizados e comprovam a efetividade de catalisadores de cobre trocados com zeólita na reação de oxidação parcial do metano a metanol. Entre as zeólitas já testadas nesta reação, podemos citar a ZSM-5 e a Mordenita (GRUNDNER et al., 2015; MARKOVITS et al., 2016; WANG et al., 2017). Porém, estabelecer uma relação entre a atividade dos catalisadores de cobre e o tipo de sítio ativo não é simples, uma vez que existem relatos de diferentes sítios em diferentes catalisadores zeolíticos utilizados, bem como os métodos de síntese (HAMMOND et al., 2013).

Para que a reação de oxidação parcial do metano evolua e possa chegar mais próximo de ser implementada em maiores escalas é necessário que alguns parâmetros sejam otimizados. Um fator limitante para que essa reação seja economicamente viável é o tempo de ciclo reacional. Na literatura há estudos de diferentes oxidantes utilizados na etapa de ativação do catalisador, porém cada um apresenta algum ponto negativo em relação ao seu uso. A utilização de vapor d'água causa a formação excessiva de hidróxidos não ativos e requer um tratamento térmico ou um aumento da pressão de CH_4 para que haja um aumento da atividade do Cu-MOR (SUSHKEVICH et al., 2017; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020). A utilização de peróxido de hidrogênio para ativar os sítios ativos em zeólitas contendo ferro e cobre foi estudada e obteve-se bons resultados em relação a produtividade e seletividade, porém essa rota não é viável visto que o peróxido de hidrogênio é um produto mais caro que o próprio metanol (HAMMOND et al., 2012a, 2012b; HUTCHINGS, 2016). Gases como O_2 e N_2O também são capazes de ativar os sítios ativos para conversão de metano em metanol, contudo ao se utilizar oxigênio molecular nesta reação é necessária uma etapa de purga do sistema para evitar que misturas explosivas sejam formadas (LANGE et al., 2019; MICHALKIEWICZ, 2004;

SOBOLEV et al., 1995). Pois o CH_4 é um gás combustível que ao entrar em contato com oxigênio pode inflamar dependendo da sua concentração. Para determinar se uma mistura é inflamável existem dois parâmetros chamados Limite Inferior de Inflamabilidade e Limite Superior de Inflamabilidade. Para que uma mistura seja inflamável é necessário que a concentração do gás combustível esteja entre esses dois limites. O Limite Inferior e Superior de Inflamabilidade do CH_4 respectivamente é de 4,95 e 15,51% aproximadamente em Ar ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) em pressão atmosférica (HUANG et al., 2019).

Esta etapa de purga aumenta o tempo do ciclo reacional, e conseqüentemente os custos do processo. A fim de buscar contornar esses obstáculos, neste trabalho propôs-se o uso do CO_2 partirdor. Este oxidante apresenta a vantagem de não formar misturas explosivas durante a reação e de ser um gás poluente que está sendo utilizado para produção de um combustível. Como catalisador foi escolhido estudar a zeólita ômega trocada com cobre. A escolha dessa zeólita deve-se ao fato desta ser promissora para ativar o CH_4 visto que zeólitas formadas por anéis de 8 membros e ricas em Al mostraram-se efetivas para a reação de oxidação parcial do CH_4 (WULFERS et al., 2015).

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o CO_2 para ser utilizado na etapa de ativação e reativação de catalisadores para a OPMM e investigar as espécies ativas nesta reação em catalisadores Cu-MAZ. Como objetivo específico destaca-se:

- Avaliar a influência do teor de cobre na f de catalisadores Cu-MAZ na OPMM;
- Avaliar a reativação dos sítios ativos, buscando entender as reações que ocorrem na reativação do catalisador;
- Avaliar a influência do tempo de ativação e reação na produtividade de CH_3OH ;
- Avaliar a extração do CH_3OH utilizando CO_2 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Oxidação do Metano

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em reservas naturais do mundo todo. Esse é composto por metano, etano, propano, butano, dióxido de carbono, nitrogênio entre outros gases que estão presentes em menores quantidades. O metano além de ser o principal componente do gás natural é também subproduto do refino de petróleo o que o torna um vetor mais limpo de energia fóssil (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). A Tabela 1 mostra a composição do gás natural segundo OLIVEIRA; AGUIAR, 2009.

Tabela 1: Composição do gás natural. Adaptado de (OLIVEIRA; AGUIAR, 2009)

Composto	Concentração (% mol)
Metano	88,670
Etano	7,010
Propano	2,000
Isobutano	0,248
n-Butano	0,292
Isopentano	0,090
Pentano	0,080
Dióxido de carbono	0,694
Nitrogênio	0,915

Transportar o CH₄ como gás natural liquefeito é caro e de difícil execução devido a sua alta energia, logo é frequentemente queimado apesar dos impactos ambientais causados pela sua queima (MEYET et al., 2019). CH₄ é um gás que contribui consideravelmente para o aquecimento global, visto que ele é capaz de absorver radiação infravermelha e emití-la para o meio novamente. Isto combinado com um efeito de absorção térmica pode contribuir com o aquecimento global, além do fato de o CH₄ possuir um efeito de gás estufa maior que o próprio dióxido de carbono (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). Devido aos malefícios causados pelo CH₄ e a sua alta disponibilidade, o estudo de desenvolvimento de rotas para a conversão deste gás em produtos de alto valor agregado é cada vez mais importante. Um desenvolvimento que vem ganhando destaque tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial é a conversão de metano em metanol (KNORPP et al., 2019a).

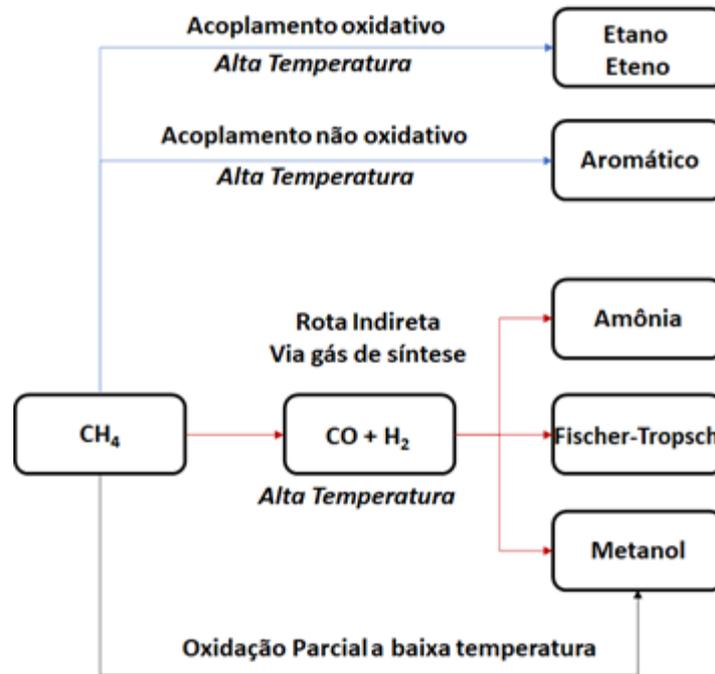
A conversão de metano é uma reação que possui alguns desafios. Além das fortes ligações C-H (energia de dissociação igual a 440 kJ/mol) e do fato de ser uma molécula perfeitamente simétrica, o CH₄ não possui grupos funcionais, momento magnético ou uma distribuição polar para facilitar ataques químicos, o que o torna um composto muito estável dificultando assim sua ativação, e então gerando um dos maiores desafios dessa reação (HOLMEN, 2009; RAVI et al., 2019; RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017).

Outro desafio da reação de conversão de metano a metanol é preservar o metanol, pois a energia de dissociação C-H do metanol é de 389 kJ/mol o que o deixa vulnerável a superoxidação sob as condições de reação projetadas para a oxidação parcial do metano (SILVA, 2016; ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). Além disso, o fato de o metanol ser uma molécula polar faz com que este seja mais facilmente ativado para a oxidação do que o metano. Essas condições favorecem reações indesejadas como a formação de CO₂ (HOLMEN, 2009; KNORPP et al., 2019a; RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017), o que leva a uma diminuição da atividade, seletividade e rendimento do produto desejado (ALAYON et al., 2012; RAVI et al., 2019; WANG et al., 2017).

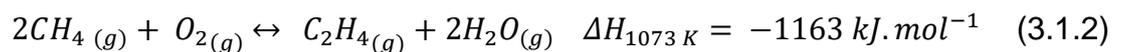
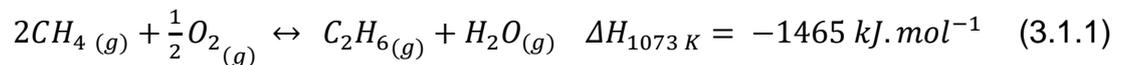
A necessidade por desenvolver processos de conversão de CH₄ em um produto de alto valor agregado como eletricidade, combustíveis e produtos químicos vem se tornando crítica nos últimos anos, visto o número de reservas de gás natural existentes (WANG et al., 2017). A motivação para a produção de metanol deve-se principalmente ao fato de o metanol ser utilizado para produzir éter metil-terc-butílico, um aditivo para a gasolina, além de ser matéria prima para a produção de diversos produtos químicos como éter dimetílico, formaldeído e propeno (RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017).

A Figura 1 mostra formas de conversão do CH₄ e seus respectivos produtos. Alguns dos métodos mostrados exigem um alto consumo de energia, o que torna ainda mais atrativo a oxidação parcial do metano, pois esta é uma rota que pode ser realizada a baixas temperaturas e obtém-se deste método um produto de alto valor agregado, o metanol (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

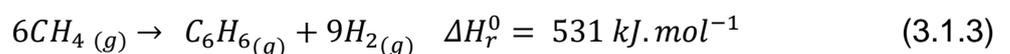
Figura 1: Principais rotas para conversão de Metano. Adaptado de (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).



O acoplamento oxidativo do metano gera como principais produtos o etano e o eteno. Essa é uma reação altamente exotérmica, a seguir são mostradas as reações para a formação de etano e eteno a partir do acoplamento oxidativo do metano (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).



Utilizando os catalisadores apropriados é possível converter metano em benzeno através de um acoplamento não-oxidativo, entretanto, nestas condições a formação de coque é favorecida. Esta reação produz também grandes quantidades de H_2 . O catalisador mais promissor para essa reação relatado é o catalisador de Molibdênio-ZSM-5. Este é bem-sucedido nesta reação devido a sua natureza bifuncional. Enquanto os sítios de Mo ativam as ligações C-H os sítios ácidos da zeólita promovem a formação de aromáticos (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). Porém essa é uma reação desfavorável termodinamicamente e exige temperaturas extremamente altas para que a formação de benzeno se torne significativa. A seguir está representada tal reação (SPIVEY; HUTCHINGS, 2014).



Hoje em dia a transformação do metano em combustíveis líquidos é viável apenas via gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio molecular que pode ser transformado em metanol, amônia (Haber-Bosch) ou hidrocarbonetos (Fischer-Tropsch) como mostrado na Figura 1. A seguir na Equação (3.1.4) está apresentada a reação de reforma a vapor do metano (HOLMEN, 2009; OLIVOS-SUAREZ et al., 2016; RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017).



O processo Fisher-Tropsch é utilizado para produzir combustíveis líquidos a partir de gás de síntese. Outro processo importante baseado em gás de síntese é o processo Haber-Bosch para a produção de amônia. A primeira etapa desse processo é a formação de gás de síntese pela reforma a vapor do metano e posteriormente a reação de nitrogênio com o hidrogênio formado pela reforma do metano como está representado na equação a seguir (CHEEMA; KREWER, 2018; OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).



Na indústria a síntese do metanol é realizada através de uma rota chamada Rota Indireta, também conhecida como “two-step” por ocorrer em duas etapas. O primeiro passo na produção de metanol a partir do gás metano é a reforma à vapor do metano (Equação (3.1.4)) sobre um catalisador de níquel, e exige que esta reação aconteça em altas temperaturas por ser altamente endotérmica, não sendo eficiente em termos energéticos. Os produtos desta reação são referidos como gás de síntese (*syngas*). O *Syngas* é reagido ainda sobre um outro catalisador (Cu/ZnO/Al₂O₃), também em alta pressão, para formar metanol líquido como mostrado na Equação (3.1.6) (RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017; SOLOMON et al., 2014; SUSHKEVICH et al., 2017; ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).



Embora alguns processos que envolvam altas temperaturas sejam os mais avançados tecnologicamente, esses consomem muita energia e possuem um alto custo. Com isso, o desenvolvimento de processos em uma etapa a baixa temperatura

que convertam metano em produtos de alto valor agregado como o metanol é de grande importância (WANG et al., 2017).

Portanto o processo de conversão parcial do metano a baixa temperatura, também conhecido como “*single-step*” ou Rota Direta, é uma alternativa desejável para futura substituição do atual processo industrial de metanol, e por isso tem sido cada vez mais estudado. Pois neste processo a conversão de metano a metanol é realizada a baixas temperaturas, ocasionando um menor custo do processo quando comparado com o processo em duas etapas (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). Entretanto, este processo ainda possui alguns gargalos, por exemplo, os produtos intermediários desta reação são mais reativos que o próprio CH₄, o que aumenta a probabilidade de formação de produtos indesejáveis. Além disso, com o processo “*single-step*” ainda se obtém um rendimento muito inferior ao processo em duas etapas (KNORPP et al., 2019a; ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). A reação global da oxidação parcial do metano a metanol pode ser escrita da seguinte forma (RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017):



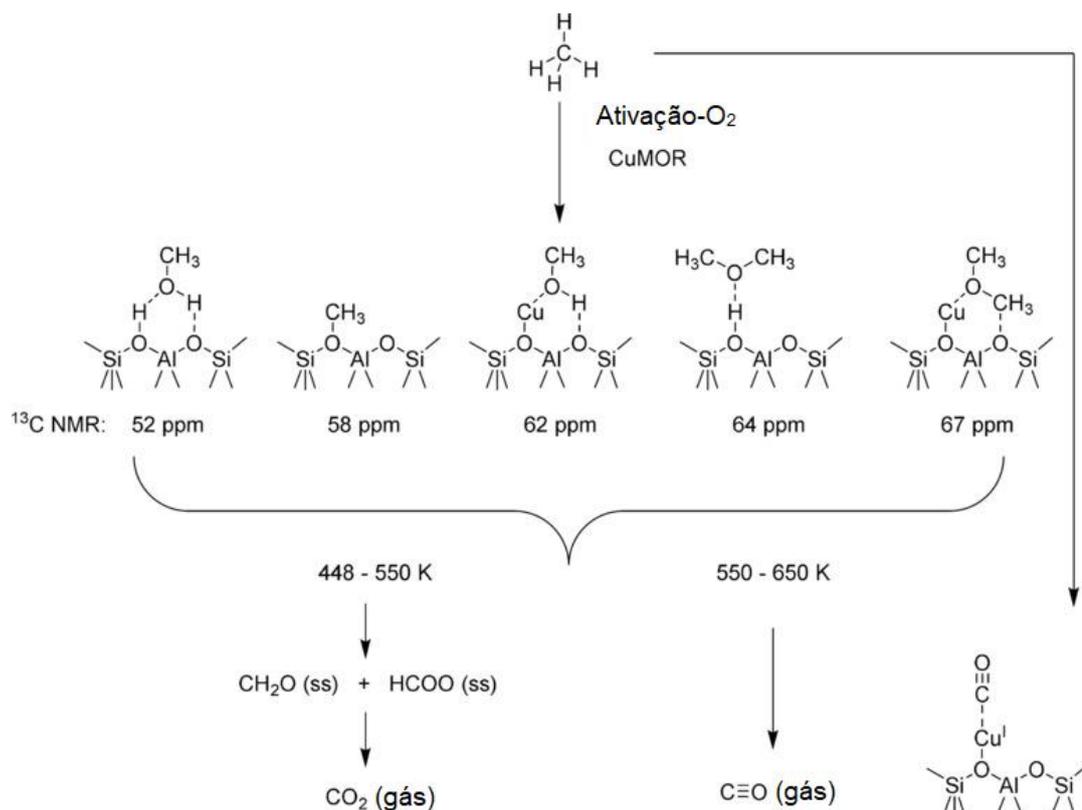
Apesar da maioria dos estudos serem focados na formação de metanol a partir da oxidação parcial do metano, SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020 mostraram através de estudos espectroscópicos que há a formação de outras espécies como por exemplo o éter dimetílico (DME) que foi observado através da técnica de RMN *in situ*, e a presença de formaldeído foi observada através dos espectros infravermelhos coletados durante a reação com metano. O formaldeído se forma a partir da oxidação a baixa temperatura do metanol ou de espécies metóxi e é um composto instável em altas temperaturas. A formação de éter dimetílico mostrou-se favorável em amostras com maior teor de alumínio, pois, estes favorecem a formação de sítios de ácido de Brønsted que por sua vez catalisam a reação de desidratação de metanol formando o DME (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020).

Espécies de formiato e espécies metóxi foram observadas tanto por RMN como por FTIR. O formiato é uma espécie intermediária para a formação do dióxido de carbono e pode formar-se a partir da oxidação de espécies metóxi ou éter dimetílico

(SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020). A Figura 2 mostra um resumo dos possíveis produtos formados a partir da oxidação do metano sobre Cu-MOR.

A reação de metano com catalisadores Cu-MOR produz metanol e éter dimetílico, ambos adsorvidos em sítios de ácido de Brønsted, enquanto as espécies metóxi e o monóxido de carbono formados são encontrados adsorvidos em sítios de Cu^I . O formaldeído e espécies formiato podem se formar em temperaturas baixas de reação, sendo o primeiro em torno de 473 K e o segundo é estável em aproximadamente 550 K. Em temperaturas mais altas há a formação de dióxido de carbono devido a oxidação de espécies formiato e a formação de monóxido de carbono devido a oxidação das espécies metóxi, do metanol e do éter dimetílico (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020).

Figura 2: Vias de transformação do metano para os produtos da reação de oxidação do metano sobre CuMOR, reveladas por espectroscopia de RMN e FTIR. Adaptado de (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020)



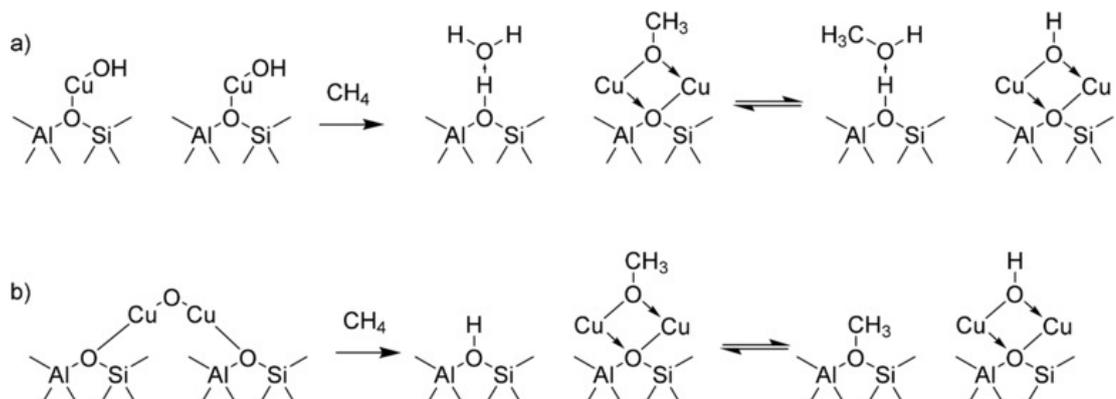
O sinal em 52 ppm indica a presença de metanol molecular ligado a superfície por ligação com hidrogênio. Em 58 ppm representa espécies metóxi ligadas aos sítios de ácido de Brønsted enquanto o sinal em 62 ppm corresponde a espécies metóxi coordenadas a átomos de cobre, contudo esse último é ainda uma atribuição

especulativa. Os sinais em 64 e 67 ppm são característicos do éter dimetílico. O sinal em 64 ppm foi atribuído a coordenação final do DME enquanto 67 ppm refere-se à coordenação lateral do DME (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020).

Resumindo, a reação de oxidação do metano utilizando mordenita trocada com cobre leva a formação de metanol, espécies metóxi, éter dimetílico e monóxido de carbono adsorvido em sítios de Cu^{I} . Em baixas temperaturas foi detectada a formação de espécies de formaldeído e formiato, sendo a última um produto instável que se decompõe em dióxido de carbono. Em altas temperaturas ocorre a oxidação de espécies metóxi, metanol e éter dimetílico em monóxido de carbono gasoso (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020).

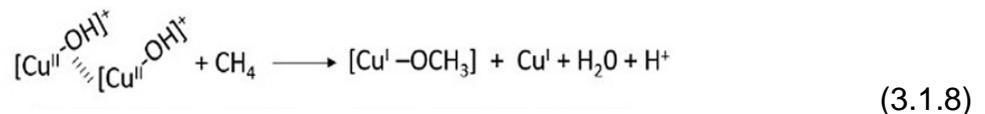
SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020 mostraram possíveis diferenças na formação dos sítios ativos de acordo com a razão Si/Al de catalisadores de mordenita trocadas com cobre. O esquema ilustrado na Figura 3 (a) mostra a reação de dois sítios isolados de cobre (do tipo $[\text{CuOH}]^+$). Essa forma espécie metóxi coordenada aos sítios de Cu^{I} reduzidos e sítios de ácidos de Brønsted com água coordenada. As espécies metóxi podem sofrer hidrólise tanto com a água coordenada, como com outras moléculas de água que se formam durante uma sobre oxidação do metano para formação do metanol molecular. Já para razões Si/Al menores pode haver a formação de dímeros $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ como é representado na Figura 3 (b).

Figura 3: Via de oxidação do metano sobre espécies isoladas de cobre-oxo (a) e dímeros de cobre-oxo (b), estabilizado em mordenita com uma razão Si/Al alta (46) e baixa (6), respectivamente (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020)



MEYET et al., 2019 demonstraram que sítios de Cu^{II} monoméricos ativados com oxigênio apresentam reatividade e seletividade para conversão de CH_4 em CH_3OH e que centros dinucleares ou trinucleares de cobre não são necessários para

haja a oxidação parcial do metano. KNORPP et al., 2021 mostraram através de estudos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que a presença de duas espécies $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OH}]^+$ muito próximas favorecem a formação de um dímero com dois grupos hidroxila em ponte. Porém em anéis de 8 membros da zeólita ômega trocada com cobre os monômeros próximos podem formar pares associados estáveis, ou seja, o hidróxido de cobre mantém seu caráter monomérico, mas a distância entre os átomos de cobre pode oscilar, o que faz com que esses dois monômeros próximos possam interagir como é apresentado na Equação (3.1.8) (KNORPP et al., 2021).



Manter uma distância estável entre os monômeros é crucial para a espécie ativa, essa distância depende da estrutura da zeólita, em particular, depende da geometria dos canais formados pelos anéis de 8 membros da zeólita (KNORPP et al., 2021).

Um parâmetro importante na formação dos sítios ativos e na produtividade de metanol é o tempo de ativação e de reação. PAPPAS et al., 2017 mostraram que o aumento do tempo de ativação de 60 para 480 minutos resultou em um aumento de quase 100% no rendimento de metanol (PAPPAS et al., 2017). KNORPP et al., 2019b mostraram mais uma vez que a reação de conversão de metano a metanol é muito sensível ao tempo de ativação e de reação para baixas pressões de metano. Porém para altas pressões o tempo não influenciou na produtividade de metanol. Essa diferença de sensibilidade deve ser resultado de uma limitação de difusão que é superada em pressões de metano mais altas (KNORPP et al., 2019b).

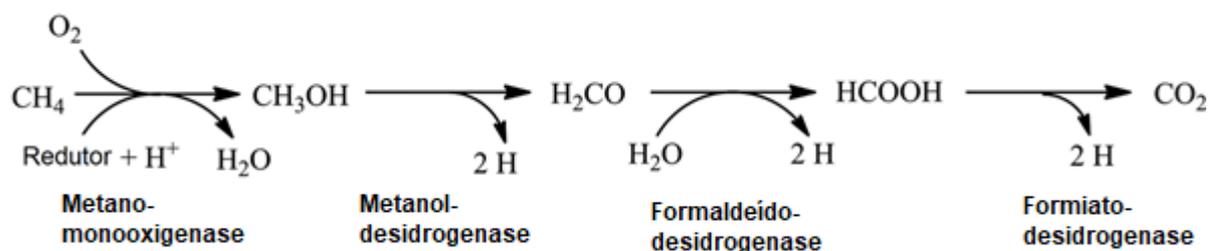
Outro fator que influencia diretamente na produção de metanol é o teor de cobre trocado no catalisador. Catalisadores Cu-MAZ necessitam de uma concentração mínima de cobre para que o metano seja convertido em metanol enquanto catalisadores Cu-MOR começam a converter metano em metanol em baixas concentrações de cobre. KNORPP et al., 2018 mostraram que tanto o aumento da concentração de cobre no catalisador como o aumento da pressão e metano levam ao aumento da produtividade de metanol (KNORPP et al., 2018).

3.2. Enzimas Metano-monooxigenase (MMOs)

Na natureza há enzimas capazes de converter metano em metanol a temperatura ambiente. Essas enzimas estão presentes em bactérias metanotróficas que transformam metano em metanol durante sua rota metabólica (SILVA, 2016). Essas bactérias usam o metano como sua única fonte de carbono e energia (LIEBERMAN; ROSENZWEIG, 2005). Existem dois tipos de MMOs, a MMO solúvel (sMMO) e a MMO particulado (pMMO), sendo a pMMO a mais ativa. A diferença entre elas está na forma em que a enzima MMO está presente na bactéria, sendo ambas capazes de oxidar o metano a metanol (SILVA, 2016; SOLOMON et al., 2014).

Na enzima sMMO a conversão de metano a metanol ocorre em um sítio binuclear de ferro muito bem caracterizado (MERKX et al., 2001), enquanto na pMMO essa conversão ocorre em sítios de cobre, contudo há controversas em relação aos tipos de sítio ativo (BALASUBRAMANIAN et al., 2010). De forma geral, as enzimas MMOs incorporam um átomo de oxigênio da atmosfera e convertem metano em metanol na primeira etapa de sua via metabólica. Em seguida ocorre a formação do formaldeído pela metanol-desidrogenase. A oxidação do formaldeído leva a formação das espécies formiato (ácido fórmico) pela formaldeído-desidrogenase, e finalmente através da formiato-desidrogenase há a formação de CO_2 (SOLOMON et al., 2014). Essa rota metabólica está descrita na Figura 4.

Figura 4: Via metabólica das bactérias metanotróficas. Adaptado de (SOLOMON et al., 2014).



A utilização de enzimas em escala industrial é vantajosa quando se leva em consideração que estas são seletivas e atuam sob condições brandas. Contudo as enzimas possuem a desvantagem de serem extremamente sensíveis às condições operacionais como pH e temperatura, além de possuírem um alto custo, inviabilizando assim o seu uso em muitos processos industriais (FABER, 2018).

Os estudos com as enzimas MMOs inspiraram pesquisas a fim de construir sítios ativos semelhantes aos das MMOs em cavidades de zeólitas e assim poder levar a oxidação do metano a metanol a baixas temperaturas para maiores escalas, visto a importância da conversão deste gás poluente em um produto de alto valor agregado e ao fato de que os métodos atuais de realizar tal conversão envolvem altas temperaturas e pressões, não sendo eficientes em termos energéticos. Com isso vem sendo estudados zeólitas que quando trocadas com cátions metálicos possam formar espécies ativas nos poros da zeólita para a reação OPMM (SILVA, 2016; SOLOMON et al., 2014).

3.3. Zeólita

As zeólitas são compostos alumino-silicatos porosos que possuem estruturas cristalinas bem definidas. As estruturas zeolíticas são formadas por unidades tetraédricas TO_4 , sendo T um átomo de alumínio ou de silício ligado a quatro oxigênios formando uma geometria tetraédrica (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). Os átomos T coordenados de forma tetragonal formam os sítios T, que por sua vez podem ser organizados de várias maneiras permitindo assim a formação de mais de 232 estruturas de zeólitas. Essas zeólitas diferem em relação ao seu tamanho de poros e na conectividade de cada poro (KNORPP et al., 2019a).

As zeólitas são capazes de quebrar moléculas orgânicas o que as permitem serem utilizadas como catalisadores na indústria química, petroquímica e de refino. Esse material já é utilizado para esses processos desde a década de 70. Nos últimos anos foram descobertos novos processos em que as zeólitas são aplicáveis. Um exemplo de processo em que alguns catalisadores zeolíticos tem alta atividade é na decomposição de gases poluentes como o NO_x . O que mostra a importância da zeólita também em processos para desenvolver tecnologias a fim de enfrentar problemas ambientais. O que ocasionou um maior interesse dos pesquisadores no estudo dessas estruturas (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001; MOLINER, 2018).

Atualmente já são conhecidos mais de 232 diferentes tipos de zeólitas, e há várias formas de sintetizá-la, sendo assim, é possível obter diferentes tamanhos de poros, a composição química e a distribuição dos poros e das cavidades do material (MOLINER, 2018). É de grande importância ter conhecimento do teor e da coordenação do átomo de alumínio na zeólita, visto que as propriedades catalíticas

da desta estão ligadas a estes fatores (ZANJANCHI; RAZAVI, 2001). As zeólitas são sintetizadas principalmente por sínteses hidrotérmicas, porém as condições de síntese variam para cada estrutura (KNORPP et al., 2019a). A Figura 5 mostra o processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.

Figura 5: Processo de síntese hidrotérmica de zeólitas. Adaptado de (MOLINER, 2018).



Tratamentos químicos e térmicos podem ser realizados com o intuito de diminuir o teor de alumínio da zeólita, estes tratamentos podem ser de grande importância, visto que a força dos ácidos de Brønsted está relacionada aos átomos de alumínio expulsos da estrutura que estão presentes nas cavidades e canais da zeólita. Estes átomos de alumínio agem retirando elétrons dos grupos hidroxila, o que faz com que a força de acidez aumente. O que mostra mais uma vez a importância de se controlar a estrutura da zeólita (ZANJANCHI; RAZAVI, 2001).

As zeólitas possuem uma distribuição regular dos poros e/ou das cavidades, o que admite a formação de novos sistemas com compostos inorgânicos ou orgânicos incorporados, o que aumenta ainda mais a sua relevância no meio catalítico, visto que assim é possível a obtenção de novos materiais com outras propriedades catalíticas. Há várias formas de sintetizar compostos incorporados a zeólitas. Entre eles podemos citar o método de troca iônica, que nada mais é que a troca entre íons em uma solução (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

A fim de mudar as propriedades das zeólitas, estas podem ser trocadas com íons de metais de transição. Dentre estes o cobre vem sendo um dos mais estudados quando se trata da oxidação parcial do metano. O método mais usual de preparação de catalisadores Cu-zeólita para essa reação é o de troca iônica, onde se é preparada

uma solução contendo íons de cobre para que seja feita a troca com íons presentes nos poros da zeólita (VANELDEREN et al., 2012) .

O metano pode sofrer oxidação parcial na presença de catalisadores zeolíticos trocados com cobre. Os primeiros trabalhos realizados com zeólita para oxidação de metano a metanol foram feitos utilizando as zeólitas ZSM-5 e Mordenita. Esses foram realizados tanto utilizando zeólitas trocadas com cobre tanto com ferro (RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017).

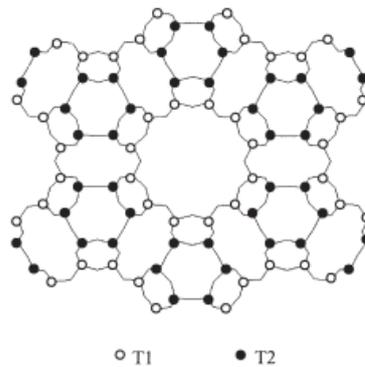
SOBOLEV et al., 1995 relataram que o metano era convertido em metanol em temperatura ambiente na presença de catalisadores do tipo FeZSM-5 através da interação do oxigênio superficial produzido nestes catalisadores devido a decomposição do N_2O . A produção de metanol obtida neste trabalho foi de $5 \mu\text{mol/g}$. Já GROOHTHAERT et al., 2005 estudaram a capacidade do oxigênio molecular de ativar catalisadores do tipo CuZSM-5 e Cu-MOR e do metano ser convertido seletivamente em metanol na temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Eles atribuíram a atividade aos dímeros $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ após realizarem estudos de UV-vis e observaram a influência do teor de cobre nas amostras e da estrutura da zeólita na produção de metanol. O melhor resultado obtido por eles foi uma produção de metanol de $11,34 \mu\text{mol/g}$ em um catalisador de mordenita ($\text{Si/Al} = 8,8$ e $\text{Cu/Al}=0,43$).

3.3.1. Zeólita Ômega

A ômega é uma zeólita que possui uma geometria hexagonal, é composta por anéis de 12 membros (12-MRs) e gaiolas de gmelinita, que são ligadas por átomos de oxigênio formando um sistema de canal cilíndrico ao longo do eixo c cristalográfico. Este tipo de zeólita são alumino-silicatos cristalinos microporosos que são caracterizados por um sistema tubular de 12 membros (12-MRs), sendo que estes poros possuem diâmetro de 7.4 \AA (CHEN et al., 2004; OGAWA et al., 2014). A literatura reporta uma faixa pequena de razão Si/Al em que a zeólita ômega pode ser sintetizada, sendo essa entre 2,7 e 5,5 (GOOSSENS et al., 2000; LV et al., 2017; MARTUCCI et al., 2003).

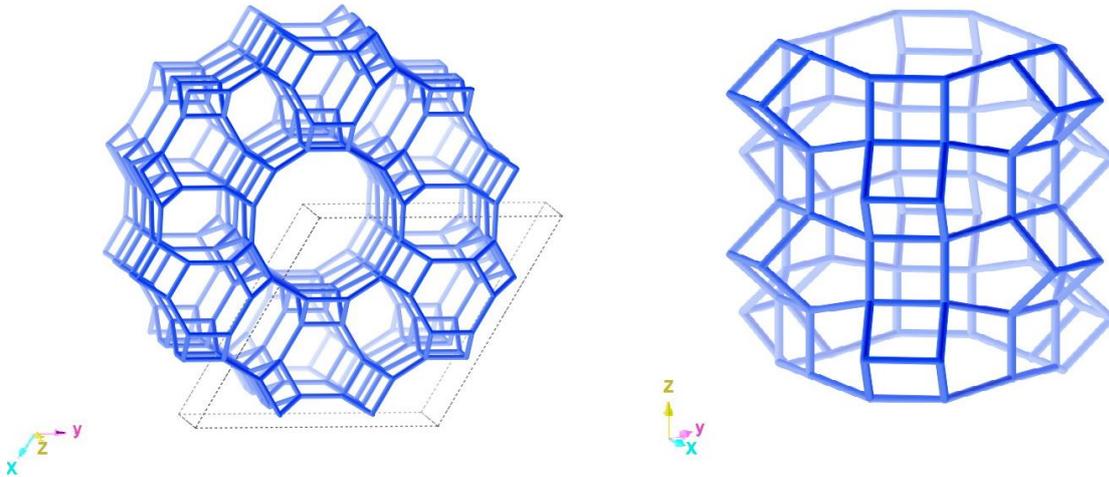
A ômega possui dois tipos de sítios tetraédricos não equivalentes chamados de T1 e T2, sendo que os T1 estão localizados nos anéis de 4 membros (4-MRs), e os sítios T2 nas cavidades 6-MRs como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6: Projeção da topologia da MAZ ao longo do eixo [001] indicando os dois sítios tetraédricos cristalográficos não equivalentes chamados T1 e T2 (GOOSSENS et al., 2000)



A Figura 7 mostra a estrutura da zeólita ômega vista de dois ângulos diferentes facilitando a visualização dos sítios formados por anéis de 4 e 6 membros. Na imagem da direita vê-se o canal de 12 membros formado ao longo do eixo c cristalográfico.

Figura 7: Estrutura da zeólita ômega ao longo do eixo [001] (esquerda) e perpendicular ao eixo c cristalográfico (direita). Adaptado de (IZA-SC, 2021).



3.4. Agentes Oxidantes

A oxidação parcial do metano a metanol consiste basicamente nas seguintes etapas: Primeiramente é feita a ativação da zeólita trocada com um metal de transição com um agente oxidante em uma temperatura de aproximadamente 450 °C. Nessa etapa são formadas as espécies ativas. Após a ativação, o forno é resfriado para a temperatura de reação, em torno de 200 a 250 °C, pois a partir desta etapa é necessário temperaturas menores para que a superoxidação seja evitada

(SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2020). Então é necessária a limpeza do sistema com um gás inerte para retirada de todo o oxidante sob risco de explosão caso o gás oxidante entre em contato com o metano. Após a limpeza é iniciada a reação com metano. Porém o metanol fica adsorvido na zeólita sendo necessária a realização de mais uma etapa para extração do metanol utilizando vapor d'água (extração online) ou o catalisador deve ser colocado em água sob agitação para que o metanol seja extraído (extração offline) (PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019; PARK et al., 2017). A seguir será apresentado os oxidantes já utilizados até o momento na etapa de ativação do catalisador na reação de oxidação do metano a metanol e suas respectivas limitações.

Óxido Nitroso e Oxigênio

O óxido nitroso (N_2O) se decompõe em baixas temperaturas ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$) na presença de Fe-ZSM-5 formando espécies capazes de converter metano em metanol em temperatura ambiente (PANOV; SOBOLEV; KHARITONOV, 1990; SOBOLEV et al., 1995). Porém o N_2O é um oxidante caro, o que dificulta ainda mais que se chegue em um processo viável economicamente (JEONG et al., 2021). Já o oxigênio exige altas temperaturas para agir como oxidante nesta reação catalisada por catalisadores zeolíticos (MICHALKIEWICZ, 2004; PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019). Um dos gargalos desta reação é a necessidade de uma limpeza no sistema para retirada do oxigênio molecular, pois há um risco de explosão caso o oxigênio e o metano entrem em contato em altas temperaturas (LANGE et al., 2019). Essa etapa demanda tempo e conseqüentemente mais custos para a produção de metanol. Logo, a retirada desta etapa é de grande interesse para que o processo dê mais um passo para chegar à escala industrial.

Peróxido de Hidrogênio

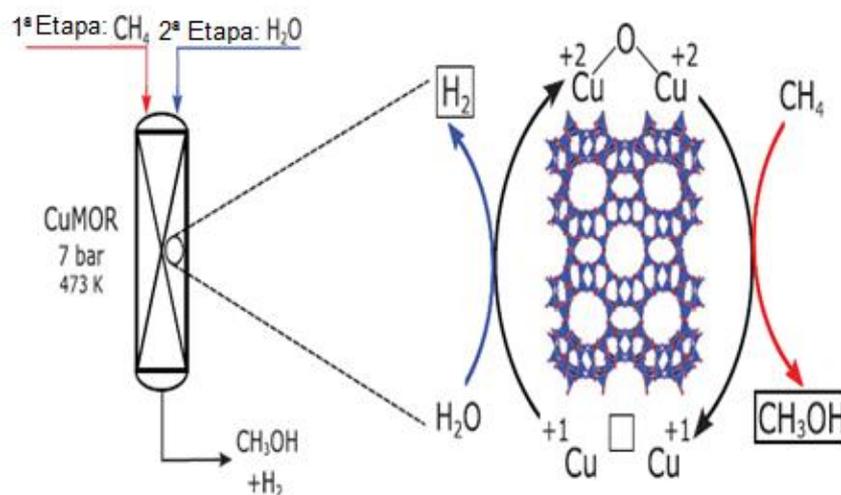
Hammond et al., 2012a e Hammond et al., 2012b realizaram estudos com zeólitas contendo ferro e cobre em meio aquoso utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e foi obtido bons resultados de produtividade e seletividade a baixas temperaturas ($\leq 50\text{ }^\circ\text{C}$) (HAMMOND et al., 2012a, 2012b). Contudo há uma limitação econômica neste processo visto que o peróxido de hidrogênio é mais caro que o metanol. Além disso há problemas de recuperação do metanol a partir de uma

solução aquosa diluída, e por último, para que a recuperação desta energia fosse mais eficiente seria ideal que a reação fosse realizada em temperaturas um pouco mais altas (150-200 °C) visto que está é uma reação exotérmica (HUTCHINGS, 2016).

Vapor d'água

Um possível oxidante seria o vapor d'água. Há evidências na literatura de que o vapor d'água é capaz de reoxidar o cobre durante a etapa de extração do metanol produzindo também durante essa etapa hidrogênio molecular, uma espécie valiosa (PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019; SUSHKEVICH et al., 2017). A seguir está representado a reoxidação do cobre pela água e a formação de hidrogênio.

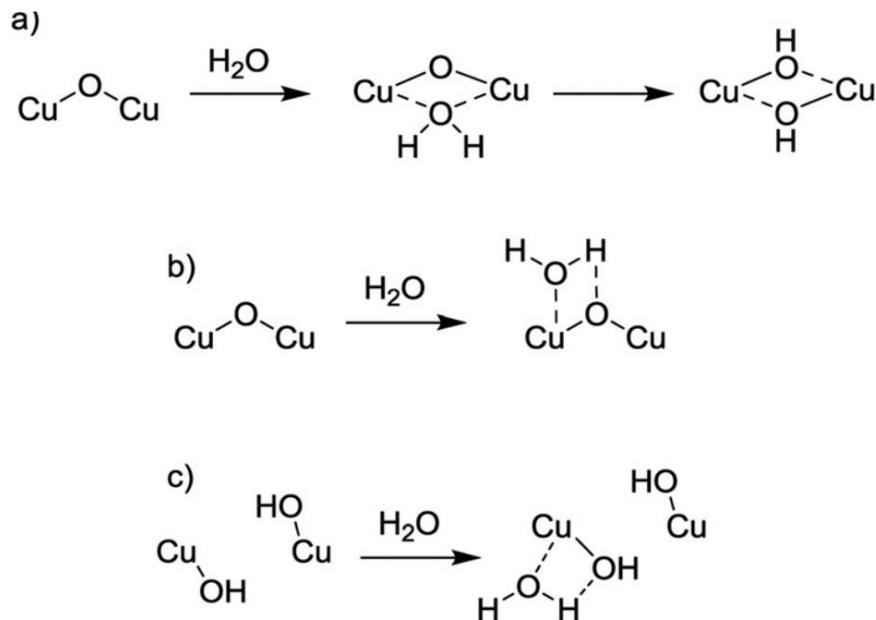
Figura 8: Representação esquemática da reoxidação do Cu^I a Cu^{II} pela água e a formação de H₂. Adaptado de (SUSHKEVICH et al., 2017)



SUSHKEVICH et al., 2017 estudaram esta reoxidação do Cu^I a Cu^{II} e mostrou que o vapor d'água reoxida cerca de 30% dos sítios de cobre assim que introduzida no sistema e após duas horas de contato 40% dos sítios de Cu^I não foram totalmente reoxidados, o que sugere que nem todos os sítios de Cu são reativos com a água. (SUSHKEVICH et al., 2017). Contudo a presença de água pode modificar os sítios de cobre. A adsorção de cada molécula de água em catalisadores Cu-MOR leva ao bloqueio de pelo menos dois átomos de cobre ativos, o que os torna inativos para baixas pressões de reação com CH₄. Este bloqueio dos sítios é reversível e os sítios ativos podem ser reestabelecidos aumentando a pressão do sistema na etapa de reação com CH₄ (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020) ou através de um tratamento térmico, mas este tratamento pode causar a auto-redução do cobre caso

realizado na presença de um gás inerte acarretando a diminuição da atividade deste catalisador (SUSHKEVICH et al., 2017). A seguir estão representados possíveis vias de bloqueio dos sítios de Cu pela água.

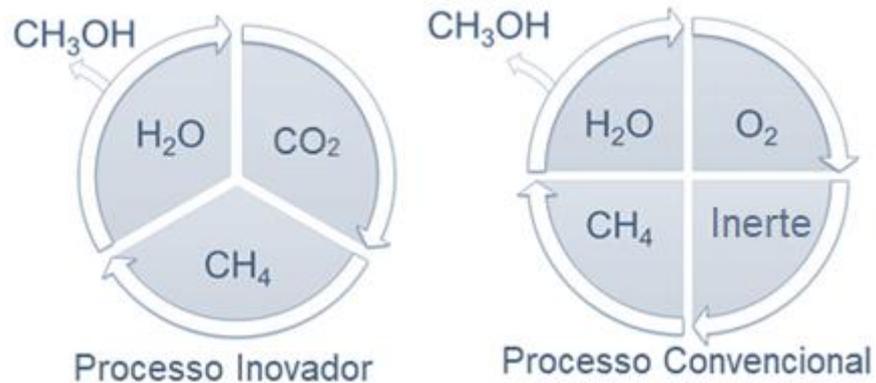
Figura 9: Possíveis vias para formação de hidróxidos não ativos nos sítios de cobre-oxo através da ativação com vapor d'água, todos os íons de cobre têm estado de oxidação +2 (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020)



Na Figura 9 a) está representada a coordenação direta da água para os dois átomos de cobre das espécies ativas com uma possível formação de uma espécie dicobre hidroxido. A Figura 9 b) mostra o bloqueio de um dos dois átomos de cobres que formam a espécie ativa, inativando assim o sítio ativo e a Figura 9 c) mostra o bloqueio de um dos monômeros próximos impedindo que esse juntamente com o outro monômero forme o sítio ativo (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020).

Ou seja, cada um dos agentes oxidantes já utilizados para ativar os catalisadores na reação de oxidação do metano a metanol apresentam pelo menos uma limitação importante para o processo. Sendo assim, este trabalho propõe o uso do dióxido de carbono (CO_2) como oxidante na conversão de metano a metanol. O uso do CO_2 resolve o problema com a etapa de purga do sistema, visto que não é explosivo se em contato com o CH_4 , e dá um passo a mais para que esse processo chegue à escala industrial otimizando assim o processo, pois é inviável ter que purgar completamente um reator industrial para que não haja risco de explosão. A Figura 10 apresenta o ciclo reacional convencional e o ciclo reacional otimizado ao se empregar o CO_2 como oxidante na reação de oxidação parcial do metano.

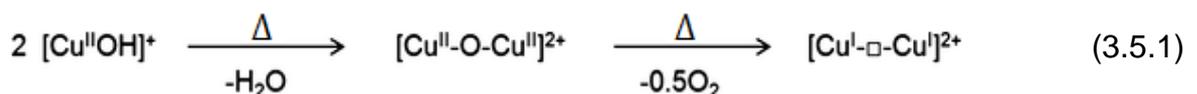
Figura 10: Comparação entre o ciclo de reação convencional e novo ciclo proposto neste trabalho



Além do CO₂ otimizar o processo de conversão de metano em metanol, há a vantagem de este ser um gás poluente que será empregado na conversão de CH₄ em um produto de valor agregado. Ou seja, desta forma serão utilizados os dois gases poluentes presentes em maior quantidade na atmosfera para produção de um combustível (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016) .

3.5. Auto-Redução

A auto-redução é o processo que ocorre durante a etapa de ativação de zeólitas trocadas com cobre quando esta acontece em ambiente inerte, normalmente acima de 400 °C. Este processo consiste na transformação espontânea de Cu²⁺ em Cu⁺ em altas temperaturas na ausência de um gás oxidante (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019). A auto-redução de espécies Cu²⁺ a Cu⁺ em zeólitas trocada com cobre gera a liberação de oxigênio molecular, e como consequência leva a uma diminuição no peso da zeólita. A Equação 3.5.1 representa o esquema proposto por SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019 para a auto-redução do Cu²⁺ em zeólitas.



Primeiramente ocorre a eliminação de água formando clusters dinucleares, e em alta temperatura os sítios de cobre se decompõe em Cu⁺ e oxigênio molecular. SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019 estudaram a auto-redução em quatro diferentes estruturas de zeólitas trocadas com cobre (MOR, MFI, BEA e FAU) utilizando as técnicas de dessorção de oxigênio programada por temperatura e

espectroscopia de absorção de raios-X *in situ*. Eles mostraram que tanto a morfologia quanto a razão Si/Al têm um forte efeito na temperatura de início e na taxa de auto-redução do Cu^{2+} , pois a natureza da espécie de cobre formada em cada morfologia e razão Si/Al influencia nestes parâmetros. Contudo o teor de cobre praticamente não influenciou na auto-redução desde que a razão Si/Al fosse a mantida a mesma (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Zeólita Ômega (10SiO_2 : $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $2.4\text{Na}_2\text{O}$: $0,24\text{TMA}_2\text{O}$: $110\text{H}_2\text{O}$)

Para a síntese da zeólita ômega (MAZ) foram adicionados os seguintes reagentes: Água deionizada (24,79 g), hidróxido de sódio em pellets da marca Sigma Aldrich (1,87 g), hidróxido de tetrametilamônio pentahidratado 97% da marca Acros Organics (1,14 g); aluminato de sódio Sigma Aldrich (2,48 g) e Ludox HS 40 Aldrich (19,72 g).

Os reagentes foram adicionados na ordem citada acima sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida a amostra foi deixada por 3 dias para envelhecimento também sob temperatura ambiente. Após este processo, a síntese foi colocada em uma estufa por 10 dias à 100 °C para que ocorresse o processo de cristalização. Feito isto, o material foi filtrado e lavado até que seu pH chegasse a 7 e em seguida foi deixado para secar a 60 °C por 12 horas em uma estufa. Após estas etapas, a zeólita ômega foi peneirada e calcinada a 550 °C por 20 horas (GOOSSENS et al., 2000).

4.2. Zeólita Mordenita

A zeólitas mordenita (MOR) foram adquiridas da Zeolyst International nas formas sódica e amoniacal, sendo a MOR com razão Si/Al de 6,5 na forma sódica e a com razão Si/Al igual a 10 na forma amoniacal.

A zeólita MOR-NH₄⁺ foi submetida a três trocas iônicas com uma solução de acetato de sódio a fim de obter-se a zeólita MOR-Na. Para isso, 10 g de mordenita na forma amoniacal foram dispersas em 360 mL de solução de acetato de sódio 2,44 mol/L sob agitação por 4 h a 80 °C. Após cada troca iônica a solução foi filtrada ainda quente e enxaguada com 400 mL de H₂O deionizada e seca por 12 h a 100 °C (MIZUNO et al., 2021). Os catalisadores trocados com mordenita foram utilizados neste trabalho apenas com a finalidade de testar a linha de reação e deixá-la em perfeitas condições, para que então fossem testados os catalisadores Cu-MAZ, ou seja, os catalisadores Cu-MOR foram utilizados como padrões. Os resultados obtidos com estes catalisadores estão no Apêndice B deste trabalho.

4.3. Preparo dos Catalisadores Cobre-zeólita

Os catalisadores foram preparados pelo método de troca iônica. A zeólita (ômega ou mordenita) foi ionicamente trocada com cobre, para isso foram utilizadas soluções de Acetato de Cobre II Monohidratado ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich). A troca com íons Cu^{2+} resultaram em catalisadores Cu-zeólita com variados teores de cobre. Para que ocorresse essa variação no teor de cobre nos catalisadores variou-se o número de trocas iônicas realizadas.

O procedimento de troca iônica foi realizado utilizando 4 g de zeólita em agitação com 400 mL de solução aquosa de Acetato de Cobre II Monohidratado ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0,01 mol/L à temperatura ambiente (MIZUNO et al., 2021). Foram preparadas catalisadores com uma, duas e três trocas iônicas de 24 horas, que resultaram nas amostras nomeadas como $x\text{Cu}_y\text{ZEO}$, sendo x o número de trocas iônicas realizadas, y a razão Si/Al e ZEO a sigla da estrutura da zeólita utilizada.

Após realizada as trocas iônicas as amostras foram filtradas, lavadas com água deionizada, deixadas em uma estufa a 60 °C por 12 horas, peletizadas (150 a 425 μm) e calcinadas a 500 °C sob vazão de 200 mL/min de ar sintético por 4 horas. A granulometria dos catalisadores foi controlada devido ao fato de o catalisador obtido após a síntese ser um pó muito fino, facilitando que ocorresse uma pressurização do leito durante a reação. Além disso, o catalisador estar em pellets facilita a extração deste do reator para que fosse realizada a extração offline do metanol.

Foi calculado a relação de mol de Cu utilizado em cada troca iônica por mol de Al em 4 gramas de ômega e esta foi de 0,27.

4.4. Caracterização dos catalisadores

4.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi realizada tanto após a síntese da zeólita pura como após as trocas iônicas a fim de determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores e verificar se a troca iônica danificou a estrutura cristalina da zeólita. O equipamento utilizado para tais análises foi um Rigaku Multiflex pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar, São Carlos – SP. Foram utilizadas as fendas DS 1°, SS 1° e RS 0,3°, detector a 0,6°, passo de 0,02° e

velocidade de 2^o/min. A voltagem utilizada foi de 40 kV e a corrente de 20 mA. Foi feito uma varredura no intervalo de 3 a 70°.

4.4.2. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Os catalisadores foram caracterizados por Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Spectro, modelo Arcos (ICP OES, Radial) pertencente ao Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (IQ-USP), São Paulo - SP. As amostras foram digeridas com ácido fluorídrico. Esta técnica foi utilizada para determinação do teor de cobre contido nas amostras e conseqüentemente a razão Cu/Al.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Outra técnica de caracterização utilizada foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta foi utilizada a fim de verificar a morfologia dos catalisadores. O equipamento utilizado foi um FEI Inspect S 50 instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos – SP.

4.4.4. Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido de Alumínio (²⁷Al-MAS-RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear de rotação de ângulo mágico foram realizadas no espectrômetro Bruker Avance III 400. Primeiramente preencheu-se o rotor de zircônia (80 µL) com a amostra, e então este foi submetido ao campo magnético e rotacionado no ângulo mágico de 54,74°. O pulso utilizado foi $\frac{\pi}{20}$. Utilizou-se o método de HPDEC e as amostras foram rotacionadas à 10 kHz. Uma solução de Al(NO₃)₃ foi utilizada como referência de ²⁷Al.

4.4.5. Análise Termogravimétrica (TG)

Para quantificar a perda de massa do material sob aquecimento em atmosfera oxidante foi utilizada aproximadamente 10,5 mg de amostra. Essas foram submetidas a uma vazão de 50 mL/min de ar sintético e aquecidas de 25 °C até 1000 °C, com

rampa de 10 °C/min. O equipamento utilizado foi um DTG-60H da marca Shimadzu pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

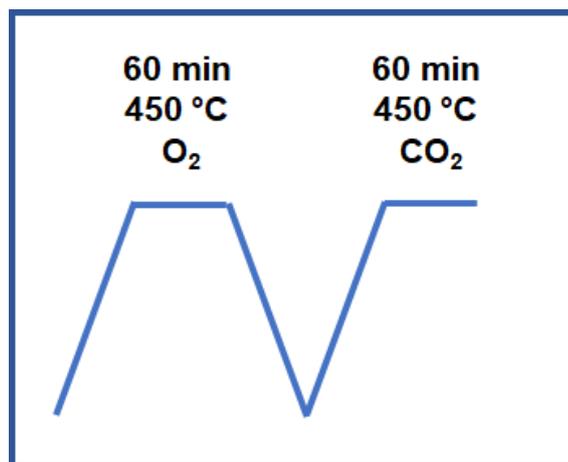
4.4.6. Espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV-vis) *in situ*

As análises de UV-Vis foram realizadas em um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Evolution 300, em quatro diferentes procedimentos. As vazões de gás utilizadas foram de 30 mL/min em cada etapa e as varreduras foram coletadas em uma faixa de comprimento de onda de 190 -1100 nm, a uma taxa de varredura de 600 nm min⁻¹. Varreduras de fundo foram feitas usando sulfato de bário (BaSO₄). Foi coletado um espectro da amostra fresca antes do início de cada procedimento. Os procedimentos são descritos detalhadamente a seguir.

a. Procedimento 1 - CO₂ mantendo o cobre oxidado

1. A amostra foi aquecida até 450 °C (10 °C/min) em O₂ e deixada por 1 hora nesta temperatura coletando espectros a cada 10 min;
2. A amostra foi resfriada em O₂ (12 °C/min);
3. A amostra foi colocada em CO₂ a 50 °C, foi coletado um espectro e aumentou-se a temperatura em CO₂ até 450 °C (10 °C/min);
4. A amostra foi deixada por 1 hora em 450 °C coletando espectros a cada 10 min.

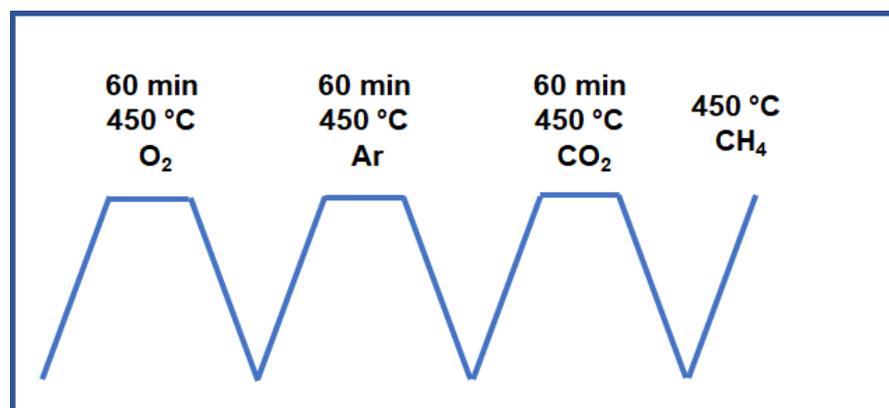
Esquema 1: Ilustração do procedimento 1 da análise de UV-vis *in situ*



b. Procedimento 2 - Auto-redução do cobre e reoxidação com CO₂

1. A amostra foi aquecida até 450 °C (10 °C/min) em O₂ e deixada por 1 hora nesta temperatura coletando espectros a cada 10 min;
2. A amostra foi resfriada em O₂ (12 °C/min) e foram coletados um espectro em cada uma das seguintes temperaturas: 350, 250 e 50 °C;
3. A amostra foi colocada em argônio em 50 °C, aumentou-se a temperatura até 450 °C (10 °C/min) coletando espectros durante o aumento de temperatura nas mesmas temperaturas que foi coletado na etapa 2 deste procedimento;
4. A amostra foi mantida por 1 hora sob fluxo de argônio em 450 °C e foi coletado 1 espectro a cada 10 min;
5. A temperatura foi reduzida até 50 °C (12 °C/min) em argônio e foi coletado espectros nas mesmas temperaturas da etapa 2 deste procedimento;
6. A amostra foi colocada em CO₂ em 50 °C, foi coletado um espectro e aumentou-se a temperatura em CO₂ até 450 °C (10 °C/min) (foram coletados espectros nas mesmas temperaturas da etapa 2 deste procedimento durante o aumento de temperatura);
7. A amostra foi deixada por 1 hora em 450 °C coletando espectros a cada 10 min;
8. A temperatura foi reduzida até 50 °C (12 °C/min) em CO₂ e foi coletado espectros nas mesmas temperaturas da etapa 2 deste procedimento;
9. A amostra foi colocada em CH₄ em 50 °C, foi coletado um espectro e aumentou-se a temperatura em CO₂ até 450 °C (10 °C/min) (foram coletados espectros nas mesmas temperaturas da etapa 2 deste procedimento durante o aumento de temperatura).

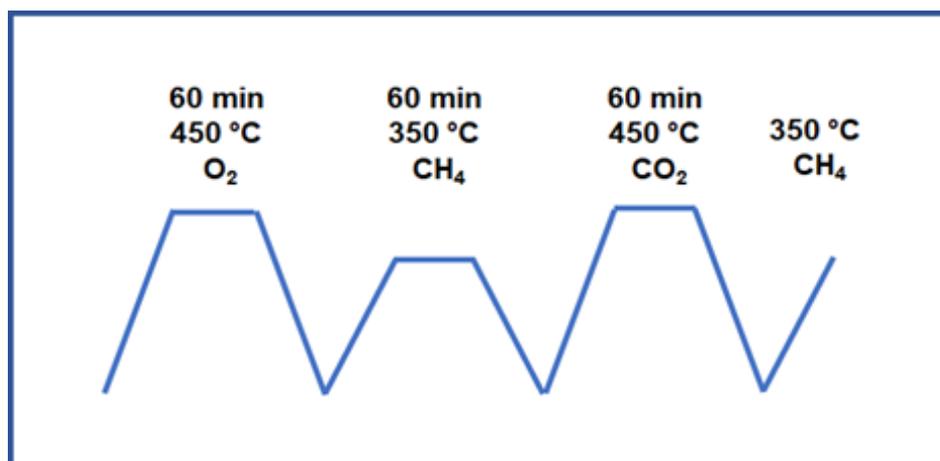
Esquema 2: Ilustração do procedimento 2 da análise de UV-vis in situ



c. Procedimento 3 - Redução do cobre com CH₄ e reoxidação com CO₂

1. A amostra foi aquecida até 450 °C (10 °C/min) em O₂ e deixada por 1 hora nesta temperatura coletando espectros a cada 10 min;
2. A amostra foi resfriada em O₂ (12 °C/min) e foi coletado um espectro em 350 °C;
3. A amostra foi colocada em CH₄ em 50 °C, aumentou-se a temperatura até 350 °C (10 °C/min);
4. A amostra foi mantida por 1 hora sob fluxo de CH₄ em 350 °C e foi coletado 1 espectro a cada 10 min;
5. A temperatura foi reduzida em CH₄ (1) até 50 °C;
6. A amostra foi colocada em CO₂ em 50 °C, aumentou-se a temperatura em CO₂ até 450 °C (10 °C/min) (foi coletado um espectro a 350 °C);
7. A amostra foi deixada por 1 hora em 450 °C coletando espectros a cada 10 min;
8. A temperatura foi reduzida até 50 °C (12 °C/min) em CO₂ e foi coletado um espectro em 350 °C durante a redução da temperatura;
9. A temperatura foi elevada até 350 °C em CH₄ (2) e coletou-se um espectro em 350 °C.

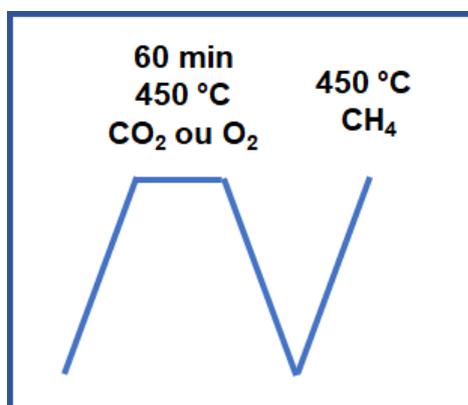
Esquema 3: Ilustração do procedimento 3 da análise de UV-vis in situ



d. Procedimento 4 - Espécies que reagiram com o metano

1. A amostra foi aquecida até 450 °C (10 °C/min) em O₂ (ou CO₂) e mantida por 1 hora nesta temperatura coletando espectros a cada 10 min;
2. A amostra foi resfriada em O₂ (ou CO₂) (12 °C/min) e coletou-se um espectro em cada uma das seguintes temperaturas: 350, 250, 150 °C e 50 °C;
3. A amostra foi colocada em contato com CH₄ e a temperatura foi elevada até 450 °C (10 °C/min). Foram coletados espectros durante o aumento de temperatura nas mesmas temperaturas que na etapa 2 descrita neste tópico.

Esquema 4: Ilustração do procedimento 4 da análise de UV-vis in situ



Em todos os procedimentos apresentados foram coletados espectros em diferentes temperaturas quando aumentava-se ou diminuía-se a temperatura. Isso porque a referência que foi utilizada ao subtrair um espectro de uma etapa de outra foi sempre coletada na mesma temperatura do espectro a ser analisado. Este cuidado foi tomado para que não houvesse nenhum tipo de interferência nos resultados.

4.5. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Os resultados de DFT foram obtidos através de uma colaboração realizada com outro doutorando, Carlos Henrique F. Cunha, do grupo de pesquisa do prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno, também orientador deste trabalho. A seguir segue a metodologia utilizada para obtenção destes dados.

Para a realização da etapa de otimização, foram utilizados dois computadores com 32Gb de memória RAM e processador de quatro núcleos Intel® Core™ i7-7700 de 3,60 GHz. As estruturas propostas foram pré-otimizadas por meio de cálculos de campo de força, utilizando o *software* Avogadro V1.2.0. Em seguida, para se obter as

estruturas otimizadas, foram utilizados os *softwares* Turbomole V16 e ORCA 4.2.1, que se baseiam na teoria do funcional da densidade. Utilizou-se o conjunto de bases def2-SVP juntamente com o funcional de troca e correlação B3LYP com correção de dispersão D3BJ, utilizando um critério de convergência de 10^{-8} eV.

Para se obter espectros teóricos de UV-Vis de maior confiabilidade, foram realizadas simulações de dinâmica molecular a partir das estruturas otimizadas, a fim de se obter espectros médios para cada espécie. Nessa etapa, utilizou-se o *software* ORCA 5.0.3 em um computador com 64Gb de memória RAM e processador de 8 núcleos Intel® Core™ i7-7700 de 3,60 GHz. Para cada espécie de cobre otimizada, foram realizados os cálculos de dinâmica molecular para geração de 400 estruturas com intervalo de 0,3 fentosegundos (fs) em um ambiente de 300 K. Em seguida, foram calculados os espectros de cada estrutura e, a partir desses resultados, foram gerados espectros médios para cada espécie de cobre. Tanto para a simulação dinâmica quanto para os cálculos de UV-Vis, foram utilizados os mesmos conjuntos de base e funcionais da etapa de otimização.

4.6. Testes Catalíticos

a) Ativação do Catalisador

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo a 1 bar com massa de 250 mg de catalisador e vazão de 120 mL/min de gás. Estes consistem nas seguintes etapas: ativação, reação e extração de metanol. Os testes foram realizados com dois tempos de ativação e reação diferentes. Chamaremos os testes de "testes longos" os que duraram 120 minutos na etapa de ativação e 60 minutos na etapa de reação, e chamaremos os testes de "testes curtos" os que foram realizados por 60 minutos na etapa de ativação e 30 minutos na etapa de reação. Nos testes catalíticos longos, além do tempo ser maior em cada etapa, a ativação foi dividida em três etapas distintas conforme descrito a seguir. Isso não aconteceu para os testes curtos, onde a temperatura foi elevada até a temperatura de ativação de forma constante e direta com uma rampa de 10 °C/min.

1. Temperatura ambiente a 150 ° C; rampa de 5 °C/min (15 min);
2. 150 a 250 °C; rampa de 5 °C/min (15 min);
3. 250 a 450 ° C; rampa de 10 °C/min (120 min).

Após a etapa de ativação, ocorre a etapa de reação, que será explicada separadamente para a reação isotérmica e não isotérmica.

b) Reações não-isotérmicas

Após a ativação, a temperatura foi reduzida até a temperatura de reação (250°C) ainda na presença do gás oxidante. Nos testes onde a ativação foi realizada com O₂, foi necessário limpar o sistema com um gás inerte (He) para evitar riscos de explosão ao iniciar o contato com CH₄. Para testes que utilizam CO₂ como agente oxidante, a etapa de limpeza pôde ser dispensada, pois esse gás não gera risco de explosão. Uma vez estabilizada a temperatura do forno em 250°C e purgada a linha de reação, se necessário, o gás oxidante foi substituído por CH₄ para iniciar a reação.

Foi acoplado um cromatógrafo a gás Agilent 8860 (coluna HayeSep Q80/100 SST) à linha de reação para a realização de um teste catalítico qualitativo a 1 bar com o intuito de verificar se o CO₂ estava sendo capaz de extrair o CH₃OH do catalisador. O catalisador utilizado neste teste foi o 1Cu₂,7MAZ.

c) Reações Isotérmicas

Todos os testes isotérmicos foram realizados a 1 bar no modelo de teste curto, ou seja, a temperatura foi elevada até a temperatura desejada a uma taxa de 10°C/min e a ativação foi realizada por fluxo de CO₂ por 60 minutos. Em seguida, o gás foi alterado para CH₄ e a reação foi realizada por 30 minutos. Os ensaios isotérmicos foram realizados em 5 temperaturas diferentes: 250, 300, 350, 400 e 450 °C.

d) Extração do metanol

A extração do metanol foi realizada offline, ou seja, após a reação com o metano, a temperatura foi reduzida para cerca de 70°C e então o catalisador foi retirado do reator, colocado em 2 mL de água e deixado sob agitação por aproximadamente 18 horas. Em seguida, o material foi centrifugado e filtrado através de um filtro seringa para remover quaisquer sólidos remanescente. O líquido extraído foi quantificado utilizando um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu (modelo GC 2014 e coluna Stabilwax) (até julho de 2021) e um cromatógrafo Agilent (modelo 7890^a e coluna HP1-19091Z-205) (a partir de julho de 2021). Uma solução de butanol 10,93

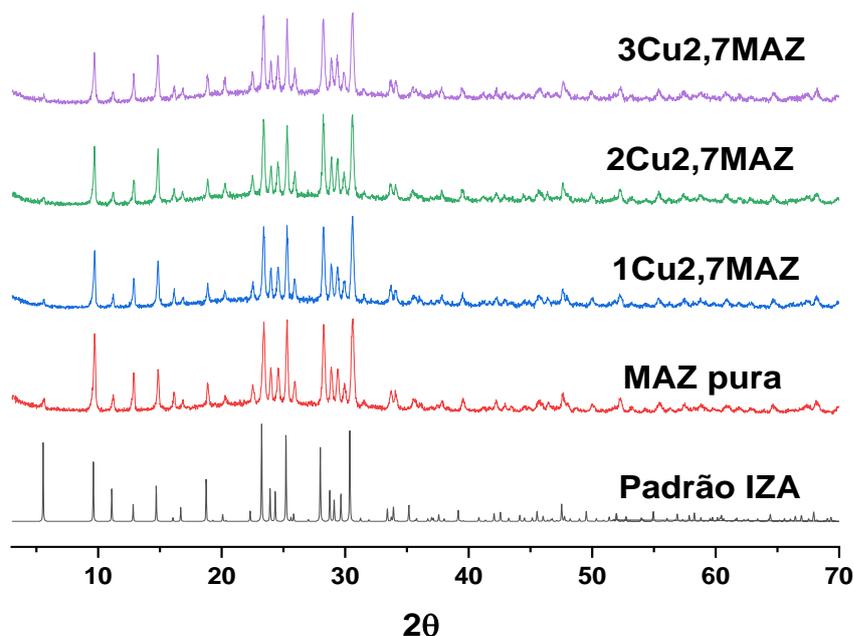
μmol por mL de água foi utilizada como padrão interno. As curvas de calibração utilizadas estão apresentadas no Apêndice A.

Nos testes em que foram realizados dois ciclos de reação, o metanol do primeiro ciclo foi extraído por meio de uma extração online, ou seja, essa extração ocorreu na linha de reação. A extração online pode ter ocorrido de duas formas distintas: extração com vapor de água na mesma temperatura de reação ou arraste do metanol pelo CO_2 a uma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$. Caso a extração tenha sido realizada com vapor d'água, uma vazão de aproximadamente 25 mL/min de vapor d'água foi passada por 60 minutos utilizando gás hélio como gás de arraste. Já nas reações onde o metanol foi arrastado pelo CO_2 , ao final da reação com CH_4 o gás foi substituído por CO_2 novamente ainda na temperatura de reação e então a temperatura foi elevada para 450°C sob vazão de CO_2 a uma taxa de 10°C/min . Essa etapa também durou 60 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores Cu-MAZ utilizadas neste estudo foram caracterizadas por Difração de Raios-X e os resultados estão apresentados a seguir.

Figura 11: Difratograma da zeólita ômega pura e dos catalisadores de cobre-ômega sintetizados pelo método de troca iônica variando o número de troca



Os difratogramas apresentados na Figura 11 apresentam picos de difração em ângulos de 2θ iguais a 9,6; 23,2; 25,1; 27,9 e 30,4 que são característicos da estrutura da zeólita ômega mostrando que a estrutura da zeólita ômega foi formada e que o processo de troca iônica não modificou os difratogramas, o que indica que o cobre foi trocado dentro dos poros da zeólita e que não houve a formação de óxidos de cobre. Observa-se que os picos em 2θ iguais a 5,58° e 9,76° diminuem com o aumento do teor de cobre, indicando que este pico está relacionado a presença do cátion Na⁺ como contra-íon e que este foi sendo substituído pelo cobre após cada troca iônica. Os catalisadores mostraram-se bem cristalinas.

A Tabela 2 apresenta os resultados de composição química dos catalisadores Cu-MAZ obtido através das análises de ICP-OES.

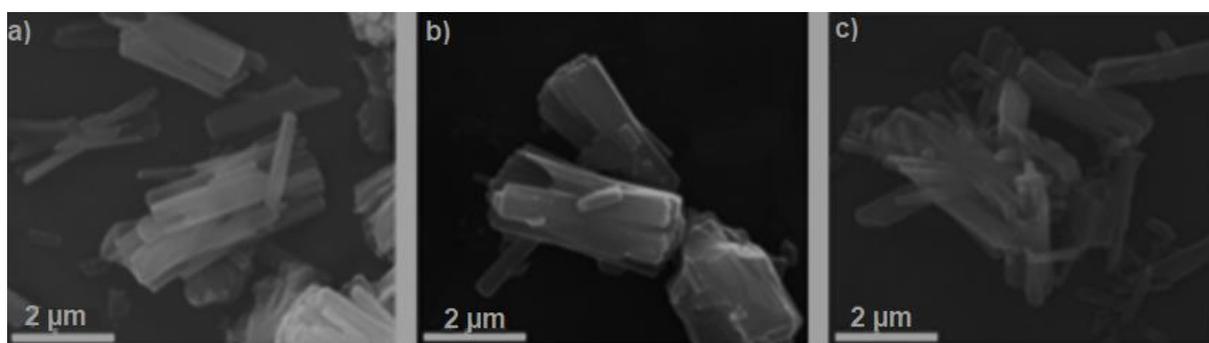
Tabela 2: Composição química dos catalisadores Cu-MAZ.

Catalisadores	Cu (% m/m)	Cu/Al
1Cu2,7MAZ	3,2	0,15
2Cu2,7MAZ	5,5	0,23
3Cu2,7MAZ	6,2	0,27

O teor de cobre aumentou com o aumento do número de trocas iônicas e consequentemente aumentou também a razão Cu/Al. A razão Si/Al da zeólita ômega foi sintetizada com teor nominal de 5,0, contudo a razão real obtida foi aproximadamente de 2,7. Esta é a razão Si/Al mínima que se pode obter com a estrutura da zeólita ômega, pois a faixa em que essa zeólita pode ser sintetizada é entre 2,7 e 5,5 (GOOSSENS et al., 2000; LV et al., 2017; MARTUCCI et al., 2003). Foram realizadas tentativas de variar a razão Si/Al da zeólita ômega, contudo todas as tentativas não foram bem-sucedidas. A Figura 30 apresentada no Apêndice A mostra o resultado de DRX de cada uma das sínteses realizadas e comprovam que a estrutura da zeólita ômega não formou completamente em nenhum dos casos. O resultado de DRX das sínteses mostra que apenas a amostra com razão Si/Al nominal de 5,0 cristalizou e formou a estrutura da zeólita ômega. As demais tentativas não obtiveram sucesso. Mostrando a dificuldade de variar a razão Si/Al desta zeólita.

A seguir são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores Cu-MAZ.

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores Cu-MAZ: a) 1Cu2,7MAZ; b) 2Cu2,7MAZ e c) 3Cu2,7MAZ

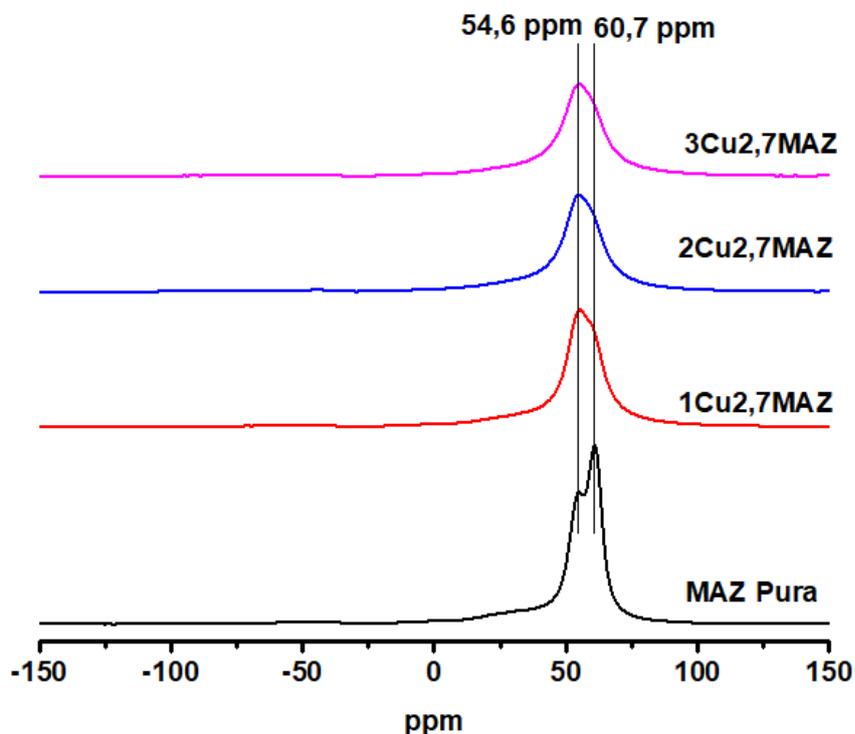


A morfologia dos catalisadores Cu-MAZ está apresentada na Figura 12. Essa é semelhante a hastes que estão interconectadas formando bastões. Os bastões formados pelo agrupamento dos cristais com forma de hastes possuem largura e comprimento de aproximadamente 2 μm e 4 μm respectivamente. Os catalisadores

apresentaram morfologia bem definida, indicando que são bem cristalinas, o que também pode ser observado nos difratogramas de raios-X. KNORPP et al., 2019 mostraram que a morfologia da zeólita ômega influencia na conversão de metano a metanol, mostrando que quando a zeólita ômega possui morfologia semelhante a identificada neste trabalho de doutorado (hastes interconectadas) a produção de metanol foi significativamente superior a quando a zeólita ômega apresentou morfologia semelhante a agregados esféricos de pequenos bastões. Esta diferença de produtividade foi atribuída as diferentes morfologias dos catalisadores, segundo os autores essa diferença deve estar relacionada a taxa de difusão que é muito mais alta para as amostras com morfologia de hastes agrupadas do que de pequenos agregados esféricos (CHAUVIN et al., 1988; KNORPP et al., 2019a).

Os catalisadores Cu-MAZ e a zeólita ômega pura foram caracterizados também por ^{27}Al -MAS-RMN e os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13: Espectros de RMN de Al para os catalisadores Cu-MAZ e para a zeólita ômega antes das trocas iônicas



A zeólita ômega apresenta dois sinais no espectro de RMN de alumínio referentes a dois tipos de Al tetraédricos formando sua estrutura. Estes são chamados de T1 e T2 (Figura 6). Os átomos de alumínio T1 estão localizados nos anéis de quatro membros (4-MRs) e os T2 formam os anéis de seis membros (6-MRs). T1 e T2

apresentam sinal aproximadamente em 60 e 55 ppm respectivamente (GOOSSENS et al., 2000; OGAWA et al., 2014). Não foi observado espécies de Al fora da rede, pois não há nenhum sinal próximo a 0 ppm, o que indica que todos os átomos de alumínio foram incorporados na estrutura da zeólita ômega (LV et al., 2017).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados catalíticos realizados a 1 bar utilizando o processo não isotérmico. A temperatura de ativação e reação foram de 450 °C e 250 °C respectivamente. Nestes testes foram utilizados dois diferentes gases oxidantes, o O₂ que já é estudado a algum tempo para essa reação, e o CO₂. O uso do CO₂ na etapa de ativação do catalisador para a reação de oxidação parcial do metano foi proposto pelo nosso grupo e essa inovação gerou a patente que foi depositada com número de processo: BR 10 2021 022316 2. A descoberta de que o CO₂ é capaz de substituir o oxigênio molecular na reação de oxidação parcial do metano é um grande passo em direção a uma nova vertente dessa linha de pesquisa. Foram realizados testes com os dois gases a fim de comparar suas eficiências na formação das espécies ativas.

Tabela 3: Resultados catalíticos realizados com ativação do catalisador a 450 °C e reação a 250 °C a 1 bar (Variação de ± 3 μ mol CH₃OH/g de zeólita).

Catalisadores	Gás oxidante	Micromols CH ₃ OH/g de zeólita	Mol de CH ₃ OH/Mol de Cu
1Cu2,7MAZ	O ₂	82	0,165
	CO ₂	94	0,190
2Cu2,7MAZ	O ₂	103	0,119
	CO ₂	111	0,127
3Cu2,7MAZ	O ₂	132	0,136
	CO ₂	163	0,167

A produção de metanol nos catalisadores Cu-MAZ aumentou com o aumento do teor de cobre quando avaliada por grama de catalisador. Este comportamento era esperado devido há resultados já apresentados na literatura anteriormente (KNORPP et al., 2018). Já a produtividade por mol de cobre permaneceu praticamente constante. Para estes catalisadores observou-se um aumento da produção de metanol quando a ativação foi realizada com CO₂. O catalisador Cu-MAZ com 6,2% de Cu m/m

apresentou uma alta produtividade de metanol por grama de zeólita. Quando esta amostra foi ativada com CO₂ e reagida com metano a 1 bar atingiu-se 163 micromols de metanol por grama de catalisador, o que corresponde a 81,5% da produtividade obtida anteriormente por Knorpp e colaboradores a 30 bar e 108,7% da produtividade obtida a 1 bar (KNORPP et al., 2018). KNORPP et al. 2019 mostraram que a morfologia da zeólita ômega influencia na conversão de metano a metanol. Em todos os casos estudados por eles foram comprovados que o rendimento diminui muito quando a morfologia do catalisador é de agregados esféricos. Já para os catalisadores com morfologia semelhante a hastes interconectadas os rendimentos foram em torno de 140-150 µmol de metanol por grama de zeólita (KNORPP et al., 2019a), produtividade inferior a máxima obtida neste trabalho. O maior rendimento já registrado para catalisadores Cu-MAZ foi de 200 micromols por grama de zeólita a uma pressão de 30 bar (KNORPP et al., 2018).

Foram realizados testes de reciclo a fim de investigar a capacidade de regeneração do catalisador. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

Tabela 4: Resultados catalíticos de reciclo utilizando CO₂ na ativação e reativação do catalisador*

Catalisadores	Número de Ciclos	Micromols CH₃OH/g zeólita	Mol CH₃OH/ Mol Cu
1Cu₂,7MAZ	1	94	0,190
	2	76	0,152
2Cu₂,7MAZ	1	111	0,127
	2	109	0,126

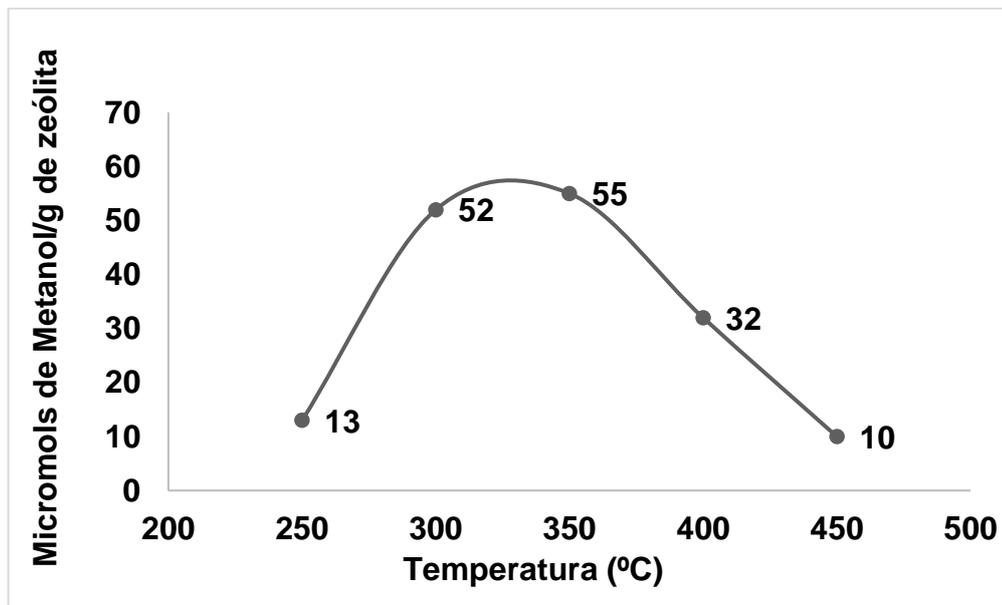
*A extração após o primeiro ciclo foi realizada on-line usando vapor. A extração de metanol após o segundo ciclo de reação foi realizada offline. Os catalisadores foram previamente calcinados em fluxo de ar sintético a 500 °C.

Nas reações realizadas com dois ciclos, o metanol do primeiro ciclo foi extraído online com vapor de água e o metanol do segundo ciclo foi extraído offline com 2 mL de água líquida e quantificado em um cromatógrafo a gás. Ao realizar um reciclo com o catalisador 1Cu₂,7MAZ, observou-se que no 2º ciclo obteve-se uma produção de 80,5% de metanol quando comparado ao 1º ciclo, o que mostra que não foi possível reativar todos os sítios ativos presentes no 1º ciclo, mas uma quantidade significativa de metanol foi produzida pela reativação do catalisador com CO₂. Já o catalisador 2Cu₂,7MAZ produziu a mesma quantidade de metanol no primeiro e no segundo ciclo reacional, 111 e 109 µmol de metanol por grama de zeólita respectivamente (a

variação de 2 μmol de metanol por grama de zeólita está dentro de uma margem de erro aceitável por significar menos de 2% do total). Essa diferença entre esses dois catalisadores deu-se provavelmente devido a grande diferença do teor de cobre entre eles (2,3%). No catalisador com maior teor de cobre há maior probabilidade de que o Cu reoxidado tenha um outro Cu reoxidado em sua proximidade para que seja possível a formação das espécies ativas como $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ e/ou $2[\text{CuOH}]^+$ (IKUNO et al., 2019; KNORPP et al., 2021). Já no catalisador com menor teor de cobre, estes têm maior probabilidade de encontrarem-se isolado, pois podem sofrer migração durante o primeiro ciclo reacional, e assim terem se tornados inativos para a reação.

A seguir está apresentado na Figura 14 os resultados catalíticos obtidos com um catalisador Cu-MAZ no processo isotérmico, ou seja, a etapa de ativação e de reação foram realizadas na mesma temperatura. Foram feitas reações isotérmicas em diferentes temperaturas a fim de identificar a melhor condição para este processo. Esses testes catalíticos foram realizados a 1 bar, com ativação de 1 hora em CO_2 e a reação com CH_4 durou 30 minutos. A extração foi feita offline por aproximadamente 18 horas e o metanol foi analisado em um cromatógrafo a gás.

Figura 14: Resultados catalíticos do catalisador 1Cu2,7MAZ (3,2 %Cu m/m) no processo isotérmico utilizando CO_2 para ativação



A descoberta realizada de que os catalisadores podem ser ativados por CO_2 ao invés de oxigênio molecular permite que as reações possam passar a ser realizadas em um processo isotérmico em temperaturas mais altas, permitindo assim que uma

maior variedade de estruturas de zeólitas possam ser implementadas no processo isotérmico. Com oxigênio molecular este processo não era possível visto que seria necessário a purga do reator com um gás inerte, e a presença de um gás inerte em alta temperatura provocaria a auto-redução do cobre. O cobre sofre auto-redução em diferentes temperaturas dependendo da estrutura da zeólita em que está trocado, sendo assim o processo isotérmico utilizando oxigênio molecular fica inviável se for necessário utilizar uma temperatura superior a temperatura de auto-redução do cobre naquela estrutura (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019).

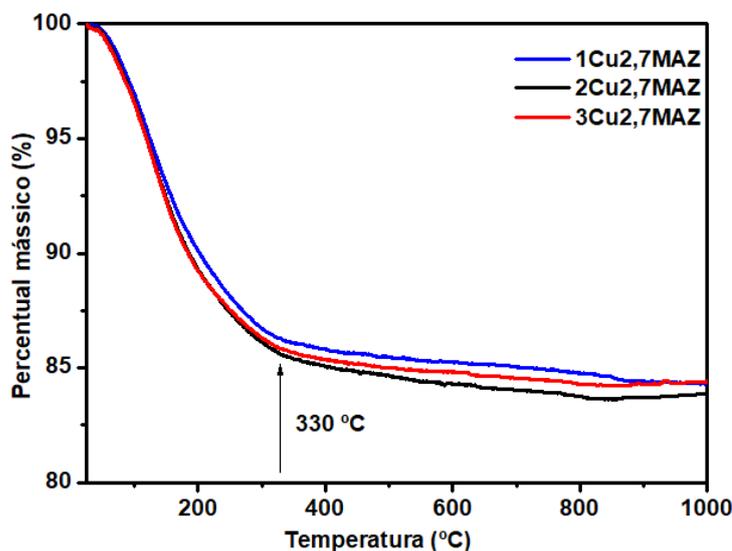
A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para o catalisador Cu-MAZ com 3,2 % de Cu m/m no processo isotérmico variando a temperatura. Observou-se um aumento da produtividade com o aumento da temperatura até 350 °C, contudo em temperaturas superiores a essa a produtividade diminuiu significativamente indicando que em temperaturas superiores a 350 °C o CH₄ provavelmente foi oxidado a CO₂. Ao comparar os resultados no processo isotérmico (Figura 14) com os não isotérmicos (Tabela 3) observa-se uma queda da produtividade de metanol no processo isotérmico. Isto ocorre provavelmente pois, quando se realizou o processo isotérmico em temperaturas menores os sítios ativos possivelmente não foram formados na mesma proporção de quando a ativação aconteceu em alta temperatura. Já quando o processo isotérmico foi realizado em altas temperaturas, a etapa de ativação deve ter ocorrido como o esperado, contudo a reação com CH₄ deve ter formado majoritariamente produtos de oxidação total, ou seja, CO₂ e H₂O.

Uma possibilidade para que os resultados do processo isotérmico se aproximem do processo convencional é utilizar uma alta pressão de metano. Já existem estudos mostrando que o aumento da pressão do CH₄ na reação de conversão de metano a metanol com catalisadores Cu-MAZ usando o processo isotérmico em batelada aproxima a produtividade do metanol do processo convencional (KNORPP et al., 2019b).

Como pode ser observado na análise termogravimétrica apresentada na Figura 15, até a temperatura de 330 °C ainda há muita água fisissorvida nos catalisadores Cu-MAZ, o que indica que a temperatura de ativação deve ser preferencialmente superior a 330 °C para que toda a água fisissorvida seja removida da amostra e assim possa hidrolisar o cobre para formar as espécies [CuOH]⁺. A razão Si/Al da zeólita

ômega utilizada neste trabalho é 2,7, ou seja, as amostras possuem um alto teor de alumínio, o que justifica seu alto caráter hidrofílico (NEGRI et al., 2019).

Figura 15: Análise Termogravimétrica dos catalisadores de cobre-ômega



A Tabela 5 apresenta uma comparação entre alguns testes catalíticos realizados com o catalisador 1Cu_{2,7}MAZ (3,2 %Cu m/m). Foram realizados testes variando o tempo de ativação e reação e um teste com um catalisador não calcinada. A ativação foi realizada a 450 °C e a reação a 250 °C.

Tabela 5: Influência do tempo de ativação e reação e teste para catalisador não calcinado. O catalisador utilizado foi o 1Cu_{2,7}MAZ (3,2 % m/m Cu). A temperatura de ativação foi de 450 °C e a temperatura de reação foi de 250 °C (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).

Gás Oxidante	Tempo de ativação (min)	Tempo de reação (min)	Micromols CH ₃ OH/g zeólita	Mol CH ₃ OH/ Mol Cu
*O ₂	60	30	63	0,127
*CO ₂	60	30	92	0,186
*O ₂	120	60	82	0,165
*CO ₂	120	60	94	0,190
**CO ₂	120	60	75	0,151

* Catalisador previamente calcinado em um fluxo de ar sintético a 500 °C.

** O catalisador não foi previamente calcinado sob fluxo de ar sintético.

Para a ativação realizada com O₂, observou-se uma queda de 23,2% na produtividade do metanol quando o tempo de ativação e de reação foram reduzidos.

Já quando a ativação foi realizada com CO₂, a produtividade permaneceu constante. Esses resultados mostram que a ativação com CO₂ permite uma maior acessibilidade do CH₄ aos sítios ativos, otimizando assim o processo em 50% em relação ao tempo de ciclo, além de ser um processo menos perigoso por não formar misturas explosivas. O CO₂ pode ser capaz de redistribuir as espécies [CuOH]⁺, e assim aumentar a acessibilidade do CH₄ a essas espécies. Com isso o catalisador apresenta uma melhor produtividade quando ativado com CO₂ do que com O₂. Essa hipótese é razoável devido ao fato de já ser conhecido que o problema dessa reação é a acessibilidade aos sítios ativos. KNORPP et al., 2019b mostraram que para baixas pressões o tempo de ativação e reação influencia na produtividade de metanol, já para altas pressões estes não são fatores que alteram sua produção. O que indica que a pressão na verdade ajudou a superar limitações de difusão que o CH₄ estava sofrendo (KNORPP et al., 2019b).

A maior produtividade que foi obtida para o catalisador com 3,2 % m/m foi de 0,190 Mol de CH₃OH por Mol de Cu, o que indica que apenas 38 % do Cu trocado na zeólita foi ativo na reação de oxidação parcial do metano. Já no segundo ciclo reacional (resultado apresentado na Tabela 4) a porcentagem de cobre ativo caiu para 30% para este mesmo catalisador. É possível que haja uma migração do Cu durante a extração do metanol e que isso torne uma fração do cobre, que antes era ativa, inativa, pois parte do cobre pode ter migrado para anéis 6-MRs.

Também foi realizado um teste catalítico em um catalisador que não foi submetido a uma etapa de calcinação para comprovar a eficiência do CO₂ na formação de sítios ativos em catalisadores que não foram submetidas a tratamento térmico na presença de oxigênio molecular. Esse ensaio apresentou uma produtividade de 75 µmol de metanol por grama de zeólita, mostrando que não há a necessidade de o catalisador passar por um tratamento térmico na presença de oxigênio molecular para que este se torne ativo, ou seja, a etapa na preparação do catalisador que utiliza oxigênio molecular não é necessária para que estes materiais sejam ativos na OPMM.

A capacidade do CO₂ em extrair metanol também foi verificada, pois isso sendo possível, a extração do metanol pode ser realizada ao mesmo tempo em que o catalisador é reativado para um próximo ciclo. Para isso, foi realizada uma reação com

o catalisador 1Cu₂,7MAZ, ativando-o em CO₂ por 60 min a 450 °C e a reação foi realizada por 30 min a 250 °C (essa mesma reação, até esta etapa, já havia sido realizada anteriormente e o resultado foi de 92 micromols de CH₃OH/g de zeólita – Tabela 5 – e para melhor visualização este dado é mostrado novamente na Tabela 6). Ao final dos 30 min de reação, o fluxo de gás foi alterado novamente para CO₂, a temperatura foi elevada para 450°C e o forno permaneceu nesta temperatura por 60 min. Para verificar se ainda havia metanol adsorvido no catalisador, o forno foi resfriado e uma extração off-line foi realizada com 2 mL de água por 18 horas e a amostra foi analisada em um cromatógrafo a gás utilizando uma solução de butanol 10,93 µmol por mL de água como padrão interno.

Tabela 6: Reações com o catalisador de 1Cu₂,7MAZ realizando a extração de metanol com CO₂ a 450 °C.

Gás Oxidante	Ativação (min)	1ª Reação (min)	Reativação/ Extração do CH₃OH (min)	2ª Reação (min)	Micromols CH₃OH/g zeólita	Mol CH₃OH/ Mol Cu
CO₂	60	30	-	-	92	0,186
CO₂	60	30	60	-	6	0,013
CO₂	60	30	60	30	24	0,049

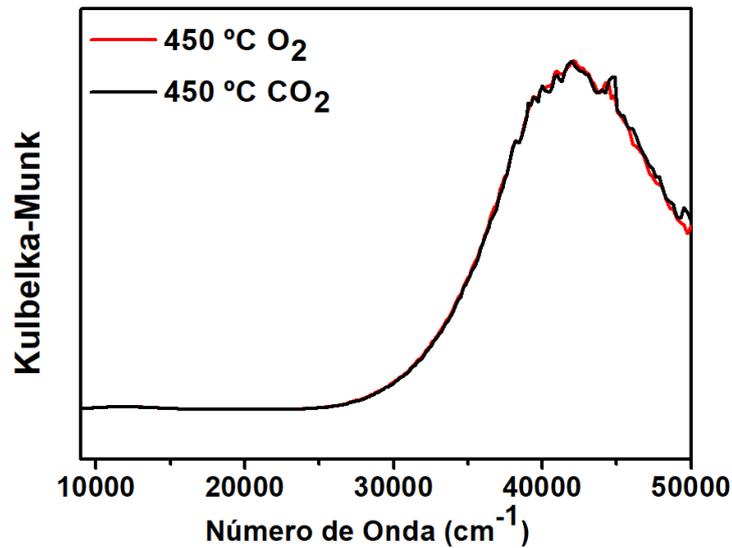
Observando os resultados apresentados na Tabela 6, pode-se concluir que a remoção do CH₃OH com CO₂ foi eficaz, uma vez que essa mesma reação com o catalisador de 1Cu₂.7MAZ nas mesmas condições, mas sem passar pela etapa de com CO₂ após a reação com CH₄, produziu uma quantidade 15 vezes maior de metanol. Porém apesar de praticamente não haver metanol após fluir CO₂ a 450 °C ainda há a dúvida se este foi realmente extraído ou decomposto devido a alta temperatura. Para resolver essa questão foi realizado um teste catalítico com um cromatógrafo a gás acoplado a saída do reator para analisar qual produto estava sendo formado durante essa etapa da reação, sendo essa uma análise apenas qualitativa. Foi identificado durante a 1 hora com CO₂ um pico no tempo de retenção do metanol, o que comprova a eficácia do CO₂ na extração do metanol. Ou seja, o CO₂ agiu como gás de arraste, e portanto não oxidou o metanol dessorvido.

Ao repetir este procedimento e em seguida, uma segunda etapa de reação com CH₄, obteve-se um resultado de 24 micromols de metanol, quatro vezes mais do que

sem a reação com metano. Isso indica que uma fração dos sítios ativos foram reestabelecidos durante a etapa de extração com CO₂, que é então uma etapa dupla de extração/reativação dos sítios ativos. Contudo o CO₂ sozinho não foi capaz de reestabelecer todos os sítios ativos na zeólita omega, visto que no segundo ciclo a produção de metanol foi de apenas 26% em relação ao primeiro ciclo. Apesar de ter sido obtida uma baixa produtividade de metanol no segundo ciclo do processo de extração a seco (utilizando CO₂), essa é uma descoberta essencial para que mais um passo seja dado nessa linha de pesquisa. Pois ao utilizar o CO₂ para arrastar o metanol, irá evitar que ocorra o bloqueio dos átomos de cobre ativos, o que ocorre quando a extração é realizada com vapor de água (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020). Para entender melhor o processo de reativação dos sítios ativos foram realizadas análises de DR UV-vis *in situ* para investigar as espécies ativas na zeólita ômega, e assim poder propor um mecanismo de reação e reativação dos catalisadores.

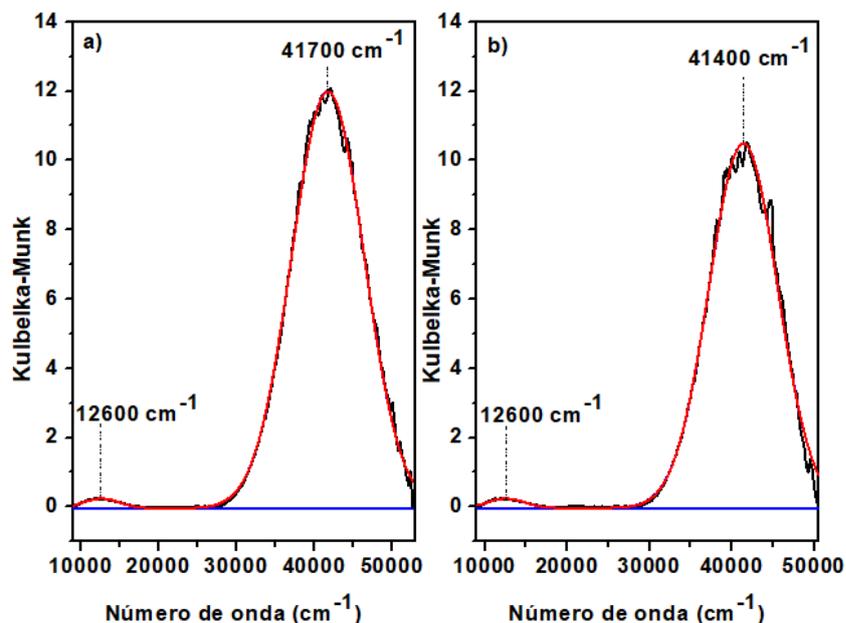
Primeiramente foi realizada um estudo a fim de comprovar a capacidade do CO₂ de manter o cobre oxidado em alta temperatura. Então foi realizado um ensaio onde o catalisador 2Cu₂,7MAZ foi oxidado na presença de O₂ a 450 °C e em seguida a temperatura foi reduzida até 50 °C e colocada em contato com CO₂. A temperatura foi elevada até 450 °C para comparar as espécies presentes e verificar se haveria alguma mudança nestas espécies. A Figura 16 mostra os espectros coletados a 450 °C fluindo O₂ e CO₂.

Figura 16: Espectros DR UV-vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) durante ativação com O₂ em 450 °C e fluído CO₂ também em 450 °C



Observa-se que não houve mudança nos espectros, sugerindo que as espécies presentes não sofreram nenhuma modificação quando houve o aquecimento sob fluxo de CO₂. Para verificar as espécies de cobre formada durante a ativação foi realizada a decomposição destes espectros e os resultados estão apresentados na Figura 17.

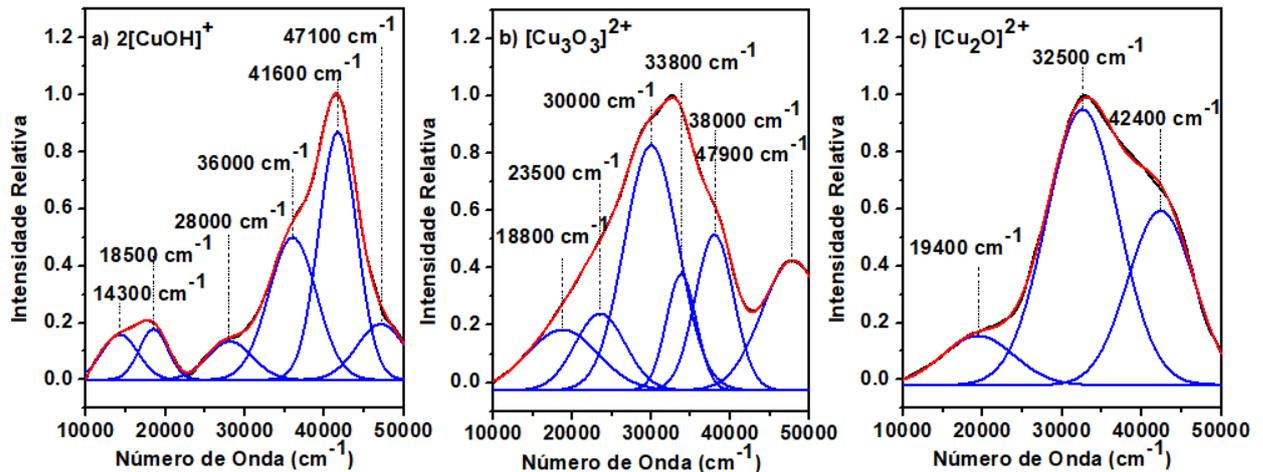
Figura 17: Espectros DR UV-vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ). a) Espécies formadas na ativação com O₂ em 450 °C; b) Espécies presentes no catalisador após aquecimento sob fluxo de CO₂ também em 450 °C



Para que fosse possível identificar a qual espécie refere-se as bandas identificadas nos experimentos *in situ*, foi realizado em parceria com um outro doutorando do nosso grupo de pesquisa um estudo utilizando a Teoria do Funcional

da Densidade onde foram simuladas espécies de Cu no anel de 8 membros da zeólita ômega, e então foram simulados espectros de UV-vis. A seguir apresenta-se o espectro teórico para duas espécies CuOH próximas e para os clusters tricucleares ($[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$).

Figura 18: Bandas referentes a duas espécies $[\text{CuOH}]^+$ próximas (a), aos clusters trinucleares de cobre (b) e aos clusters dinucleares de cobre (c) presentes nos anéis de 8 membros da zeólita ômega (8-MRs) calculadas pela Teoria do Funcional da Densidade



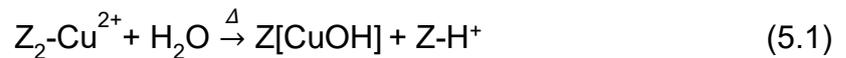
*Estudo realizado em parceria com um outro doutorando do grupo de pesquisa do professor Doutor José Maria Corrêa Bueno, o aluno Carlos Henrique F. da Cunha.

A Figura 18 mostra as bandas simuladas para duas diferentes espécies nos anéis de 8 membros da zeólita ômega. As principais bandas referentes ao monohidróxido de cobre emparelhado estão em 36000 e 41600 cm^{-1} e referente aos clusters trinucleares estão em 30000 e 38000 cm^{-1} . Esses resultados de DFT convergem para dados da literatura, que mostram que as bandas em aproximadamente 36000 e 41600 cm^{-1} referem-se a espécies de monohidróxido de cobre e as bandas em 30000 e 38000 cm^{-1} referem-se aos clusters trinucleares (GRUNDNER et al., 2015; IKUNO et al., 2019; LI et al., 2019; OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018), assim como as bandas na região de transição d-d referente a espécie mononuclear de cobre (NEGRI et al., 2019). Já para a espécie dinuclear de cobre as principais bandas apresentadas na zeólita ômega é a de 32500 e 42400 cm^{-1} .

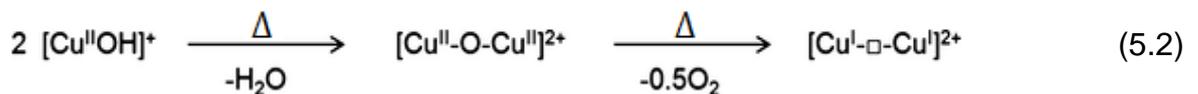
Na Figura 17 foi observado em ambos os espectros uma banda em 12600 cm^{-1} e em $41400 - 41700 \text{ cm}^{-1}$. A banda em 12600 cm^{-1} corresponde a uma transição d-d de sítios de Cu^{2+} isolados (OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018). Já a banda em torno de $41400 - 41700 \text{ cm}^{-1}$ refere-se a espécies $2[\text{CuOH}]^+$ que são formadas através da reação de hidrólise das espécies Cu^{2+} durante o tratamento térmico com um gás oxidante que ocorre devido à presença de água na estrutura da zeólita (LI et

al., 2019; OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018). LI et al., 2019 mostraram que as bandas referentes a uma determinada espécie pode se deslocar de acordo com a distância de ligação Cu-O. Quanto maior for a distância Cu-O menor será o número de onda de absorção, o que justifica uma variação na banda referente à espécie $2[\text{CuOH}]^+$ (LI et al., 2019).

A primeira etapa para formação dos sítios ativos em zeólitas trocadas com cobre é o processo de hidrólise. Nessa etapa há a formação de espécies $Z[\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}]$ e $Z\text{-H}^+$ como é mostrado na Equação 5.1 (IPEK et al., 2017).



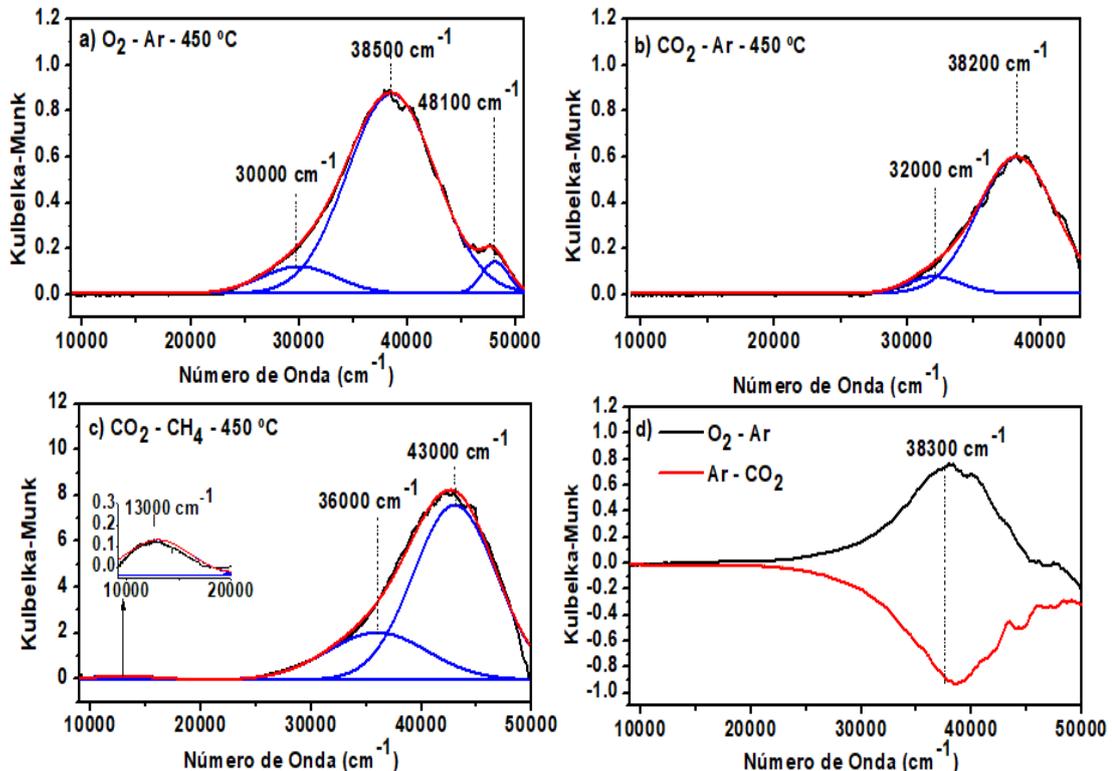
Há a necessidade deste tratamento térmico ser na presença de um gás oxidante, pois se o aquecimento for realizado na presença de um gás inerte ocorre a auto-redução do cobre como mostrado na Equação (5.2) (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019).



Este esquema foi proposto por SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019 durante um estudo da auto-redução do cobre em zeólitas como a mordenita, faujasita, zeólita beta e MFI. A Figura 17 mostra que quando esse aquecimento ocorre na presença de CO_2 as espécies $2[\text{CuOH}]^+$ não são reduzidas para Cu^+ como ocorre se o aquecimento acontece na presença de um inerte.

Para identificar as espécies que foram auto-reduzidas na etapa de aquecimento com Ar, que foram reoxidadas sob fluxo de CO_2 e que foram reduzidas pelo CH_4 em diferentes temperaturas, foi realizado um experimento in situ de DRS UV-VIS seguindo o Procedimento 2 – página 40. Os espectros foram convertidos com a função Kubelka-Munk e foram subtraídos sempre na mesma temperatura de análise para evitar efeitos da temperatura no espectro (O_2 - Ar, CO_2 - Ar e CO_2 - CH_4). Em seguida esses espectros referentes as espécies que reagiram foram decompostos em sub-bandas aplicando funções gaussianas. Os espectros resultantes são mostrados na Figura 19.

Figura 19: Espectros de DR UV-Vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) a 450 °C: a) Subtração do espectro coletado sob fluxo de O₂ pelo de Ar; b) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO₂ pelo de Ar; c) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO₂ pelo de CH₄ e (d) Subtração do espectro em O₂ pelo em Ar e subtração do espectro em Ar pelo em CO₂ em 450 °C



KULKARNI et al., 2016 mostraram através de estudos de DFT que espécies $2[\text{CuOH}]^+$ são ativas na reação de oxidação parcial do metano em zeólitas com anéis 8-MRs trocadas com cobre. KNORPP et al., 2021 confirmaram experimentalmente que a espécie ativa na zeólita ômega trocada com cobre é o mono-hidróxido de cobre. Knorpp e colaboradores utilizaram a técnica de difração de raios-X e mostrou que na estrutura da zeólita ômega há três possíveis localizações para o cobre: Cu (1) no anel 6-MRs, Cu (2) e Cu (3) no anel 8-MRs da cavidade gme. Os íons de Cu^{2+} em Cu (1) se coordenam a quatro átomos de oxigênio da estrutura no plano do anel 6-MRs. Já os íons de Cu^{2+} em Cu (2) e Cu (3) se ligam a átomos de oxigênio da estrutura e a um oxigênio não estrutural. O cobre trocado nos anéis 6-MRs foram considerados não reativos por não terem sofrido nenhuma mudança na etapa de reação e foram identificados como Cu^{2+} . Já os cobres encontrados nos anéis 8-MRs das cavidades gme foram identificados como Cu^+ após a reação, sendo, portanto, identificados como as espécies ativas na reação de oxidação parcial do metano. Os íons de Cu em Cu (2) e Cu (3) parecem existir como dois monômeros próximos de $[\text{CuOH}]^+$. Sabe-se

que são necessárias duas reduções de Cu para cada molécula de metanol formada, sendo assim, cada par de íons de Cu^{2+} em Cu (2) e Cu (3) é responsável por no máximo a formação de uma molécula de metanol (KNORPP et al., 2021). Para fins de comparação, é razoável comparar as espécies ativas na zeólita ômega com as espécies formadas em zeólitas onde os sítios ativos são formados nos anéis de 8 membros como é o caso da SSZ-13 e da MOR (IKUNO et al., 2019; KULKARNI et al., 2016).

A Figura 19 a) representa as espécies que foram auto-reduzidas durante o tratamento térmico com inerte. Durante a auto-redução foram observadas bandas em 30000 e 38500 cm^{-1} indicando que o houve a auto-redução de espécies do tipo $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$. Já a banda em 48100 cm^{-1} é uma incerteza, mas é possível que esta seja referente a espécies Cu^{2+} que migraram durante a auto-redução, pois ANDERSEN et al. 2017 usaram uma associação das técnicas de DRX e XANES e conseguiram mostrar uma correlação entre a redução das espécies Cu^{2+} a Cu^+ , e a migração dessas espécies de um local mais acessível, contudo relativamente instável (8-MRs), para um local menos acessível (6-MRs), mas mais estável (ANDERSEN et al., 2017).

Já na segunda etapa desse experimento, onde foi realizada a reoxidação do Cu utilizando CO_2 como gás oxidante (Figura 19 b)), observou-se que o Cu foi reoxidado e espécies de clusters tricucleares foram novamente formadas, pois uma banda foi formada em 38200 cm^{-1} . Observou-se também a formação de uma pequena banda referente a espécie $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ em 32000 cm^{-1} .

A subtração dos espectros apresentados na Figura 19 b) representa as espécies formadas durante a reoxidação do cobre pelo CO_2 . É razoável supor que como a amostra não apresenta mais moléculas de H_2O nesta etapa devido a água ter sido removida durante a auto-redução em alta temperatura durante tratamento com argônio, provavelmente houve a formação de espécies de clusters do tipo $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$. Essa hipótese é fundamentada por IKUNO et al., 2019 que mostraram através das técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X *in situ* e espectroscopia ultravioleta-visível que após as espécies de cobre sofrerem auto-redução devido ao aumento de temperatura, espécies de Cu^+ podem migrar e reagir com pares de cobre localizados em pares de Al, e estes serem reoxidados por um gás oxidante (que no caso de IKUNO et al., 2019 foi O_2 ou N_2O , e neste trabalho de doutorado foi utilizado

CO₂ como oxidante) formando possivelmente clusters tricucleares de cobre (Figura 20). Sendo assim, as bandas presentes na Figura 19 b) (32000 e 38200 cm⁻¹) provavelmente referem-se a espécies do tipo [Cu₃O₃]²⁺ (GRUNDNER et al., 2015; IKUNO et al., 2019). IKUNO et al., 2019 atribuíram a banda em 38000 cm⁻¹ aos clusters tricucleares, pois esta espécie contém átomos de Cu e O com diferentes densidades de spin de elétrons, o que indica que uma espécie ativa consistente com o [Cu₃O₃]²⁺ é formada quando o catalisador é ativado na presença de um gás oxidante, desde que este catalisador tenha sido submetido a um tratamento térmico em atmosfera inerte (IKUNO et al., 2019). A presença de clusters tricucleares após a reoxidação com CO₂ é coerente, visto que, como o catalisador não apresenta mais água em sua estrutura espera-se que a reoxidação do cobre forme óxidos ao invés de hidróxidos. A Figura 20 mostra o mecanismo proposto por Ikuno e colaboradores para a formação dos clusters tricucleares. IKUNO et al., 2019 propuseram este esquema realizando um estudo através das técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X *in situ* e espectroscopia ultravioleta-visível para a formação de clusters ativos em catalisadores Cu-MOR frescos e usados na forma hidratada.

A Figura 19 c) mostra as espécies de Cu²⁺ que foram reduzidas pelo CH₄ a provavelmente Cu⁰ em 450 °C. Observa-se que na presença de CH₄ o comportamento foi diferente de quando a redução ocorreu devido a temperatura, em atmosfera inerte. A principal espécie que reagiu com CH₄ foi do tipo 2[CuOH]⁺. Sabe-se que essa espécie é ativa para conversão de metano a metanol em catalisadores Cu-MAZ e que ao ser reduzida pelo CH₄ pode formar às bandas na região de 36000 e 43000 cm⁻¹ (KNORPP et al., 2021; LI et al., 2019; MIZUNO et al., 2021; OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018). Contudo a banda em 36000 cm⁻¹ é uma banda muito larga, indicando que pode ter ocorrido uma sobreposição de duas bandas nessa região. Ou seja, existe a possibilidade de que a banda em 38000 cm⁻¹ referente às espécies [Cu₃O₃]²⁺ tenha se unido com a banda de 36000 cm⁻¹ que refere-se a 2[CuOH]⁺, o que indica que os clusters trinucleares na verdade são apenas uma pequena fração das espécies ativas nos catalisadores Cu-MAZ, e o 2[CuOH]⁺ é a espécie ativa principal nesses materiais. Já a espécie que apresenta banda em 13000 cm⁻¹ refere-se ou a uma transição d-d de sítios de Cu²⁺ isolados (GIORDANINO et al., 2013) ou a espécies 2[CuOH]⁺ como foi mostrado pelas simulações de DFT na Figura 18. A presença de uma banda referente a espécie Cu²⁺ nesta etapa do experimento é provavelmente

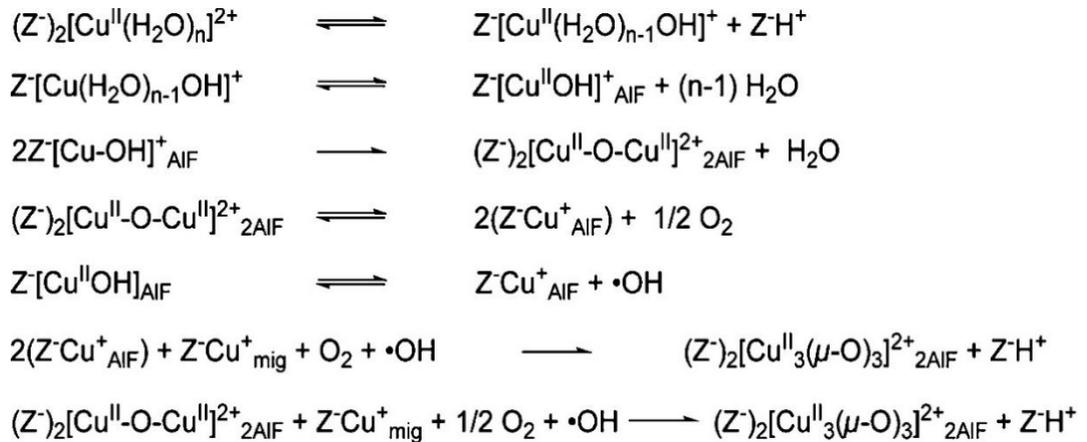
devido a uma migração dessas espécies na estrutura da zeólita, visto que essas espécies isoladas não são ativas para reagir com o metano, e não há mais água presente para que possa ocorrer a hidrólise de espécies Cu^{2+} (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019).

Sendo assim, é razoável supor que o CO_2 apenas arrasta o metanol dos sítios ativos, e não os oxida levando o metanol a degradação, devido ao fato deste não ser capaz de reoxidar o Cu^+ proveniente de espécies $2[\text{CuOH}]^+$, e sim apenas reoxida o Cu^+ gerados a partir de espécies do tipo $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$. Para reoxidar o Cu^+ proveniente de espécies $2[\text{CuOH}]^+$ seria necessário primeiro que o dímero $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ fosse formado. Contudo, não foi observado a formação da espécie $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ durante a reoxidação com CO_2 após a amostra passar por um tratamento térmico em atmosfera inerte.

A presença de duas bandas referente a mesma espécie pode estar relacionada ao fato da zeólita ômega ser formada por dois tipos de átomos de alumínio como foi mostrado por RMN na Figura 13. Uma suposição seria esses dois tipos de átomos de alumínio estarem formando espécies com diferentes distâncias de ligação, e conseqüentemente essas espécies apresentam bandas em diferentes frequências.

A Figura 19 d) apresenta a subtração do espectro coletado sob fluxo de Ar pelo de O_2 , e do espectro sob fluxo de CO_2 pelo de Ar (linha preta e vermelha respectivamente). Através desta análise é possível observar que houve a auto-redução do cobre ao se aquecer o catalisador em argônio e a reoxidação ao submetê-lo a um tratamento térmico fluindo CO_2 .

Figura 20: Etapas de reação propostas para a formação de aglomerados de cobre ($[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$) em Cu-MOR a. Adaptado de (IKUNO et al., 2019)^a



^aZ representa um sítio Al–O–Si carregado negativamente da estrutura da zeólita; "AIF" indica as espécies catiônicas coordenadas aos sítios Al da estrutura da MOR carregadas negativamente; e "mig" indica espécies catiônicas migradas.

Testes catalíticos foram realizados primeiramente auto-reduzindo os catalisadores, para somente em seguida iniciar a etapa de ativação com CO_2 . Após a ativação foi realizada a etapa de reação com CH_4 . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. Nessa tabela são mostrados também, para fins de comparação, os resultados obtidos quando o catalisador não passou pela etapa de auto-redução (estes resultados já foram apresentados na Tabela 3).

Tabela 7: Comparação de testes catalíticos entre catalisadores Cu-MAZ previamente auto-reduzidos e reativados com CO_2 e que foram apenas ativados com CO_2 , sem sofrerem auto-redução

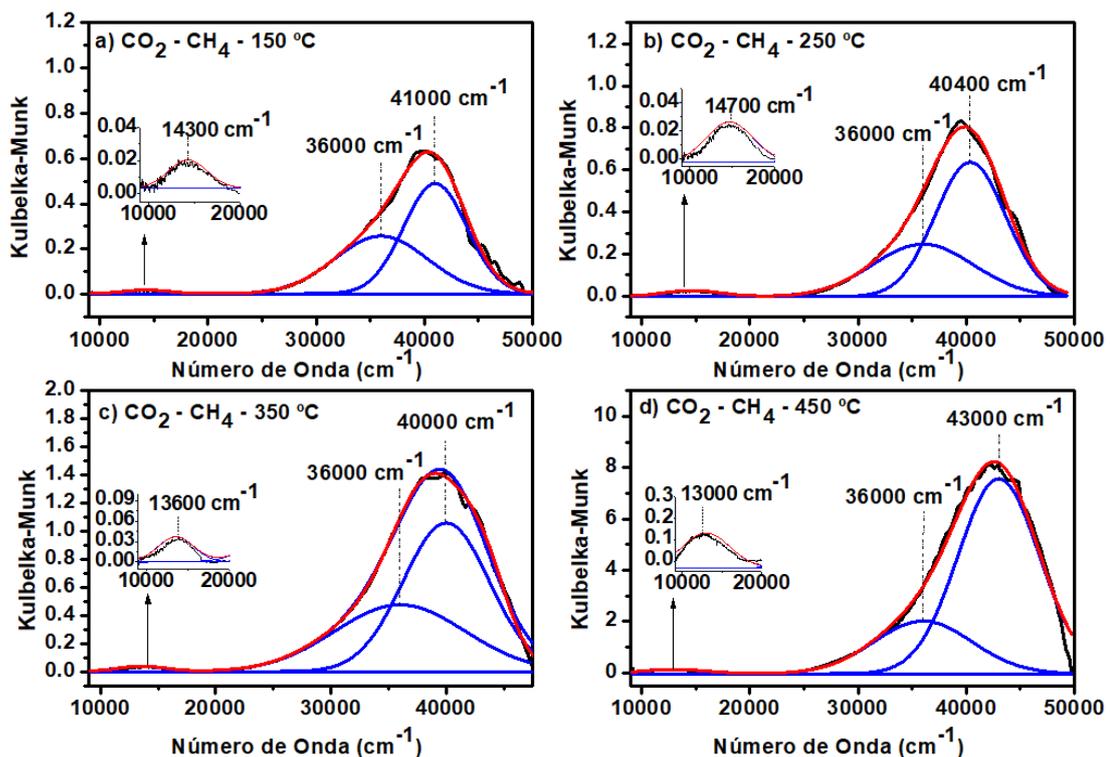
Catalisador	Catalisador previamente auto-reduzido		Catalisador que não sofreram auto-redução	
	Micromols $\text{CH}_3\text{OH/g}$ zeólita	Mol $\text{CH}_3\text{OH/}$ Mol Cu	Micromols $\text{CH}_3\text{OH/g}$ zeólita	Mol $\text{CH}_3\text{OH/}$ Mol Cu
1Cu2,7MAZ	43	0,087	94	0,190
2Cu2,7MAZ	94	0,109	111	0,127

O catalisador com menor teor de Cu apresentou uma queda de mais de 50% na produtividade de metanol quando passou pelo processo de auto-redução inicialmente. Já o catalisador com 5,5% de Cu m/m apresentou uma queda de apenas 15% em relação a quando o catalisador não passou pela etapa de auto-redução. Este processo pode causar a migração de espécies de Cu^+ , e estas podem reagir com pares de cobre localizados em pares de Al. Ao serem reoxidados, formam possivelmente espécies trinucleares de cobre (IKUNO et al., 2019). Supõe-se que

para o catalisador com maior teor de cobre a possibilidade das espécies Cu^+ migrarem para posições favoráveis para a formação dos sítios ativos é maior. Já para o catalisador com baixo teor de cobre, é possível que estas espécies migrem de forma a se encontrem isoladas e não seja possível a formação dos sítios ativos. IKUNO et al. 2019 mostraram através da técnica de EXAFS que para catalisadores Cu-mordenita a distância Cu-Cu em espécies triméricas é de apenas 2,3 Å. Já KNORPP et al. 2021 mostraram por EXAFS e PDF que para catalisadores Cu-ômega as distâncias de ligação Cu-Cu estão em torno de 3,3 – 3,4 Å para espécies $[\text{CuOH}]^+$ próximas (IKUNO et al., 2019; KNORPP et al., 2021).

Na análise *in situ* de DR UV vis apresentada na Figura 19, após a etapa de reoxidação com CO_2 a temperatura foi reduzida até 50 °C e foi elevada novamente até 450 °C sob fluxo de CH_4 . Durante o aumento de temperatura foram coletados espectros em diferentes temperaturas a fim de identificar as espécies que estavam sendo reduzidas pelo CH_4 em diferentes temperaturas. Como background foi utilizado um espectro em CO_2 na mesma temperatura que do espectro coletado em CH_4 . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21.

Figura 21: Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO_2 pelo de CH_4 do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) em diferentes temperaturas após auto-redução (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C

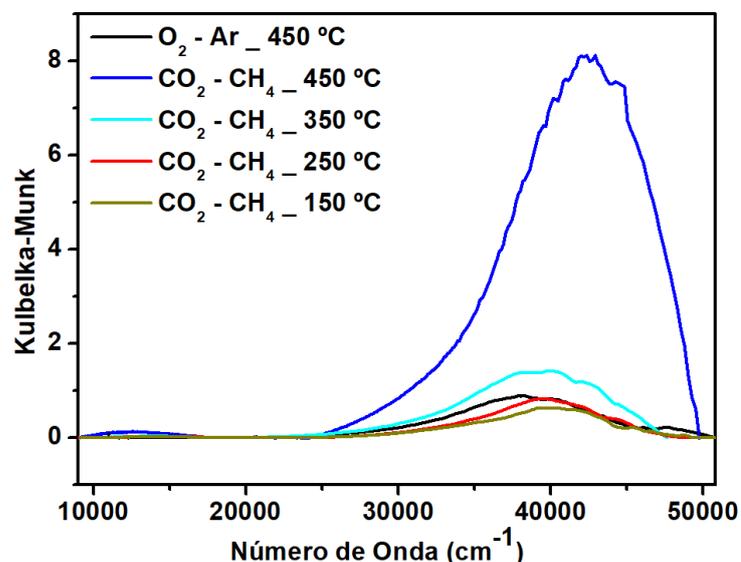


Observa-se que sob fluxo de CH_4 as espécies reduzidas foram diferentes de quando o catalisador estava sob fluxo de Ar. Na presença de CH_4 as bandas que surgiram foram em 36000 cm^{-1} e na faixa de $40000 - 41000\text{ cm}^{-1}$ e 43000 cm^{-1} . Ao se comparar esses dados experimentais com os obtidos através da técnica de DFT pode-se inferir que na presença de CH_4 as espécies que sofrem redução são principalmente os mono-hidróxidos emparelhados ($2[\text{CuOH}]^+$). Porém observa-se que a banda em 36000 cm^{-1} é uma banda consideravelmente larga, indicando a possibilidade da sobreposição de uma segunda banda (provavelmente a de 38000 cm^{-1} referente à espécie $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$).

Já as bandas na faixa de $13000 - 14700\text{ cm}^{-1}$ podem tanto estar relacionadas a espécies $2[\text{CuOH}]^+$ como pode ser observado nos espectros simulados da Figura 18, como podem também referir-se a uma transição d-d de sítios Cu^{2+} isolados (GIORDANINO et al., 2013; OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018).

A seguir segue uma comparação da capacidade de redução entre o argônio a 450 °C e o CH_4 em diferentes temperaturas. Esta foi realizada a fim de identificar as diferenças na redução do cobre na presença de CH_4 e de argônio. Essas podem ser tanto em relação a quantidade de cobre reduzido como em relação a espécie que foi reduzida.

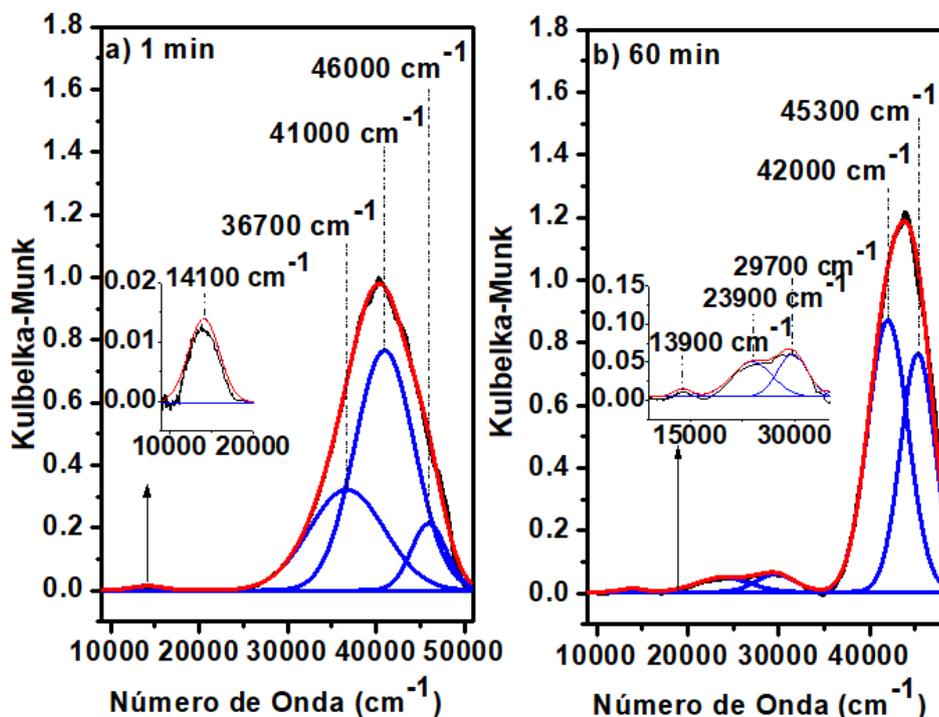
Figura 22: Espectros de DR UV-Vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m ($2\text{Cu}2.7\text{MAZ}$). Comparação da redução do cobre em diferentes temperaturas pelo CH_4 e da auto-redução do cobre pelo argônio a 450 °C . Os espectros foram subtraídos na mesma temperatura de redução do espectro



Através da Figura 22, supondo que não ocorreu mudanças na superfície da amostra durante todo o experimento, pode-se concluir através da grande diferença de intensidade dos espectros, que a auto-redução do cobre (espectro preto) a 450 °C é muito pequena quando comparada com a redução que o cobre sofre na mesma temperatura na presença de CH₄ (espectro azul). Comprova-se também que a quantidade de cobre reduzida aumenta com o aumento da temperatura. Ao se observar o espectro preto, que representa a auto-redução do cobre, com o espectro vermelho, que é a redução do cobre pelo CH₄ a 250 °C, observa-se que apesar destes espectros terem praticamente a mesma intensidade eles são diferentes, indicando que as espécies reduzidas foram diferentes em cada caso. Observa-se também que até 350 °C a redução do Cu²⁺ pelo CH₄ foi provavelmente para Cu⁺, já quando a temperatura foi elevada para 450 °C a quantidade de Cu reduzido aumenta consideravelmente, indicando que provavelmente todo o Cu²⁺ foi reduzido a Cu⁰.

Com o intuito de verificar também a capacidade do CO₂ de reoxidar o cobre após uma redução deste através do CH₄, foi realizado um experimento similar ao da auto-redução, porém com o Cu²⁺ sendo reduzido pelo CH₄ na temperatura de 350 °C. Foi escolhida essa temperatura pois é a temperatura mais alta em que a reação de oxidação parcial do CH₄ costuma acontecer, já que acima de 350 °C há uma grande possibilidade do cobre ser reduzido a Cu⁰. O procedimento realizado está detalhado no item 4.4.6 (Procedimento 3 – página 41), mas resumindo, primeiramente o catalisador foi ativado em O₂ em 450 °C, posteriormente foi reduzida em CH₄ em 350 °C, reoxidada na presença de CO₂ também em 450 °C e novamente foi colocada na presença de CH₄ em 50 °C e a temperatura foi elevada até 350°C. Foram coletados espectros após a oxidação e reoxidação do catalisador em 350 °C para que pudesse ser usado como background na mesma temperatura em que a redução ocorreu, e assim a temperatura não influenciasse nos espectros obtidos. A seguir são apresentados os resultados obtidos da subtração dos espectros coletados a 350 °C sob fluxo de O₂ pelo espectro coletado sob fluxo de CH₄ para o catalisador 2Cu₂,7MAZ.

Figura 23: Subtração do espectro coletado sob fluxo de O₂ do espectro coletado sob fluxo de metano CH₄ no (1) do catalisador com 5,5% Cu m/m (2Cu2.7MAZ) a 350 °C: a) o espectro sob fluxo de CH₄ foi coletado após 1 minuto de contato do gás com a amostra e b) o espectro sob fluxo CH₄ foi coletado após 60 minutos de contato com a amostra

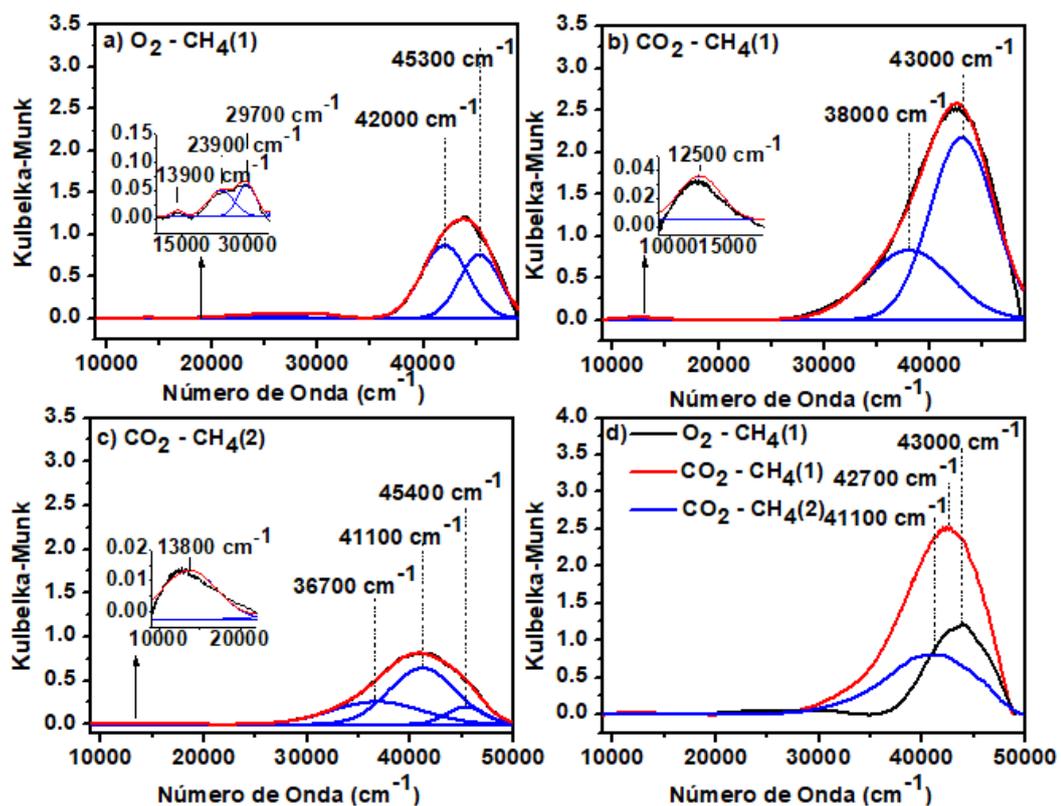


O que difere a Figura da esquerda da Figura da direita é o tempo de contato do CH₄ com o catalisador. A Figura 23 a) apresenta uma larga banda em 36700 cm⁻¹ que provavelmente é uma sobreposição de bandas referentes a 2[CuOH]⁺ e [Cu₃O₃]²⁺, pois estas espécies apresentam bandas 36000 e 38000 cm⁻¹ respectivamente, como foi mostrado através dos cálculos de DFT. A banda em 41000 cm⁻¹ indica mais uma vez a presença de espécies de 2[CuOH]⁺. E a banda em 46000 cm⁻¹ refere-se a sítios de Cu²⁺ isolados que podem ter sofrido hidrólise devido as moléculas de H₂O liberadas durante a reação do CH₄ com as espécies 2[CuOH]⁺. Já a Figura 23 b) apresenta apenas uma banda referente a espécie 2[CuOH]⁺ (42000 cm⁻¹). A banda referente as espécies de mono-hidróxido de cobre emparelhados sofreu um deslocamento após 60 minutos de reação com metano. Na Figura 23 b) é observado também uma banda referente a uma transferência de carga metal ligante (LMCT) de sítios Cu²⁺ isolados coordenados com oxigênio da rede (45400 cm⁻¹) (OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018). A banda na região de transição d-d (14100 e 13900 cm⁻¹ na Figura 23 a) e b) respectivamente) pode tanto se referir a espécies de Cu²⁺ (OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018) como também a espécie 2[CuOH]⁺ como pode ser observado na Figura 18. Após 60 min de contato com CH₄ a banda em 36700 cm⁻¹ desapareceu.

Em contrapartida houve o aparecimento de duas novas bandas, 23900 e 29700 cm^{-1} , que quando comparamos com os espectros calculados por DFT concluímos que se referem às espécies do tipo $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos da subtração dos espectros coletados sob fluxo de cada um dos gases após 60 minutos de contato destes com o catalisador para a Figura 24 a) e b). Já o espectro da Figura 24 c) foi coletado após 1 minuto de contato de CH_4 com o catalisador.

Figura 24: Espectros de DR UV-Vis coletados da Cu-MAZ contendo 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) a 350 °C: a) Subtração do espectro coletado sob fluxo de O_2 pelo de CH_4 (1); b) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO_2 pelo de metano; c) Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO_2 pelo de CH_4 (2) e (d) Comparação entre os espectros mostrados na figura a), b) e c)



A Figura 24 a) é a mesma da Figura 23 b) e foi repetida nesta imagem apenas por questão de comparação. A Figura 24 a) representa as espécies reduzidas pelo CH_4 após 60 minutos de reação. Já a Figura 24 b) mostra as espécies que foram formadas durante a etapa de extração/reoxidação com CO_2 . Na Figura 24 a) há a redução tanto de espécies triméricas como de espécies de mono-hidróxido de cobre emparelhados como foi discutido anteriormente. Já na Figura 24 b) observa-se a presença de uma banda em 38000 cm^{-1} referente a espécie $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ e uma banda

em 43000 cm^{-1} referente a formação da espécie $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$. A banda em 38000 cm^{-1} representa a reoxidação e a formação das espécies do tipo $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$, pois como mostrado na Figura 20 após a redução do Cu^{2+} a Cu^+ , esse Cu^+ pode migrar e reagir com pares de cobre localizados em pares de Al, e então com a presença de um oxidante formar clusters tricucleares (IKUNO et al., 2019).

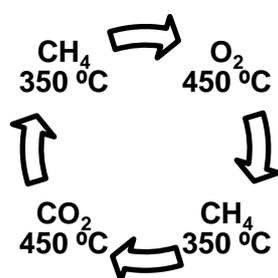
Na Figura 24 c) é apresentado as bandas referentes as espécies que reagiram com o CH_4 após a etapa de extração/reoxidação com CO_2 . Neste caso o espectro foi coletado apenas 1 minuto após o início do fluxo de CH_4 , sendo então equivalente ao da Figura 23 a), a diferença entre ambos é que a Figura 23 a) refere-se a primeira etapa com CH_4 e a Figura 24 c) a segunda etapa com metano. A Figura 31 apresentada no Apêndice A mostra melhor a comparação entre esses dois espectros. Sendo assim conclui-se que as espécies ativas foram as mesmas em ambos os ciclos, pois as bandas apresentadas em ambos espectros são similares e portanto referem-se as mesmas espécies ativas. Ou seja, o CH_4 reagiu com clusters tricucleares e principalmente com espécies de mono-hidróxido de cobre emparelhados. Sendo assim as espécies dinucleares de cobre, que foram formadas durante a reoxidação com CO_2 , não se apresentaram ativas para oxidação parcial do metano quando utilizado catalisadores Cu-MAZ, contudo sabe-se que para outras estruturas de zeólitas, como a SSZ-13, os clusters dinucleares de cobre são ativos para conversão de metano em metanol (DINH et al., 2019). Foi calculado através da técnica de DFT a distância de ligação Cu-Cu para a espécie $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ formada na estrutura da zeólita ômega e SSZ-13 a fim de investigar a diferença entre essas espécies quando formada nessas duas zeólitas. A distância média de ligação Cu-Cu calculada foi de aproximadamente $3,23\text{ \AA}$ na zeólita ômega e $2,80\text{ \AA}$ na zeólita SSZ-13. Essa diferença pode fazer com que a espécie presente diferentes estabilidades nas diferentes zeólitas, sendo ativa para a SSZ-13 e não apresentando atividade para a zeólita ômega (OBS: Todos os resultados de DFT apresentados neste trabalho foram obtidos através de uma colaboração realizada com outro doutorando, Carlos Henrique F. Cunha, do grupo de pesquisa do prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno).

A banda em 45400 cm^{-1} na Figura 24 c) provavelmente refere-se a Cu^{2+} isolado que pode ter sido hidrolisado pela água liberada da reação do CH_4 com os mono-hidróxido de cobre emparelhados. Já a banda na região de transição d-d pode tanto

também estar relacionada a hidrólise de Cu^{2+} isolado, como pode referir-se a espécie $2[\text{CuOH}]^+$ como mostrado na Figura 18 (OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018). Já a Figura 24 d) é apenas uma comparação entre os espectros apresentados na Figura 24 a), b) e c).

Foi realizado um teste catalítico com o catalisador com 5,5 %Cu (m/m) reproduzindo essa metodologia de UV-vis a fim de verificar a produtividade deste catalisador sob essas condições. A reação realizada está representada no esquema a seguir. Foi realizado um ciclo reacional iniciando pela etapa em O_2 .

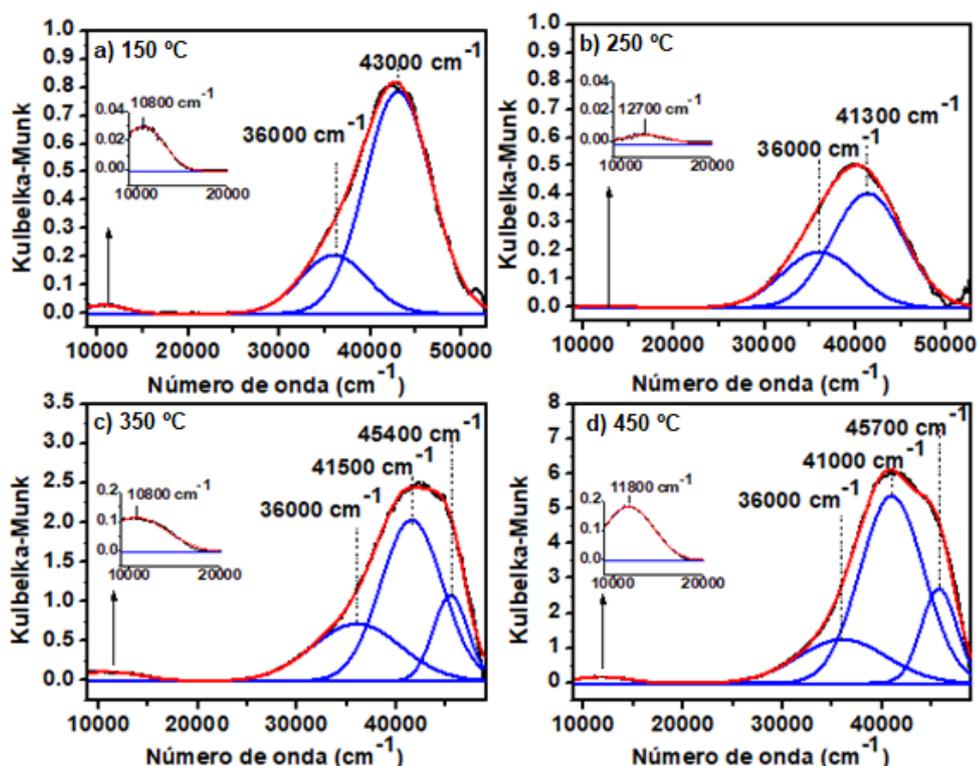
Esquema 5: Representação de um ciclo reacional a seco



Nessa reação o metanol do primeiro ciclo foi removido durante o fluxo de CO_2 ao mesmo tempo que este já reoxidava os sítios ativos. O resultado foi de 28 micromols de CH_3OH por grama de zeólita, um valor baixo para os resultados já obtidos até aqui para esse material. Uma possibilidade para essa baixa produtividade é a temperatura de reação ter sido realizada em $350\text{ }^\circ\text{C}$, uma temperatura mais alta do que normalmente se utiliza para essa zeólita. Outra possibilidade é a reativação dos sítios ativos ter sido realizada a seco, ou seja, sem a presença de água, pois a presença de água favoreceria a formação das espécies $2[\text{CuOH}]^+$ que são as espécies consideradas as principais espécies ativas para a zeólita ômega (KNORPP et al., 2021).

Foi realizada análises *in situ* de UV-vis ativando o catalisador em O_2 ou CO_2 e passando CH_4 sob diferentes temperaturas com o intuito de identificar as espécies que reagem com o CH_4 em cada uma dessas temperaturas. Para identificação dessas espécies os espectros da amostra ativada e sob fluxo de CH_4 foram subtraídos na mesma temperatura de análise. Na Figura 25 é apresentado o resultado com o catalisador $2\text{Cu}_2,7\text{MAZ}$ ativado com O_2 .

Figura 25: Subtração do espectro coletado sob fluxo de oxigênio pelo de CH_4 do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) em diferentes temperaturas (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C



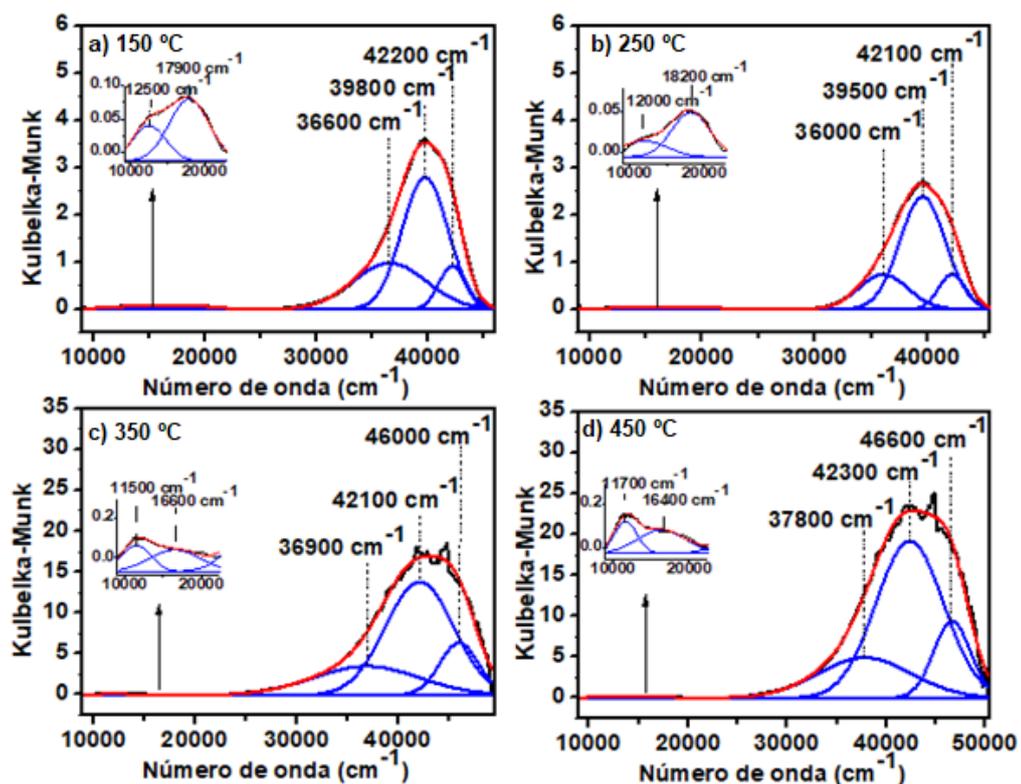
A Figura 25 permite identificar as espécies que foram reduzidas pelo CH_4 em cada temperatura. Uma fração do Cu^{2+} hidratado pode ter sido hidrolisado após o tratamento térmico na presença de O_2 e ter formado espécies do tipo $2[\text{CuOH}]^+$. Sabe-se que essa espécie é ativa para conversão de metano a metanol em catalisadores Cu-MAZ e que ao ser reduzida pelo CH_4 pode levar às bandas na região de 36000, 41000-41500 e 43000 cm^{-1} (KNORPP et al., 2021; LI et al., 2019; MIZUNO et al., 2021; OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018). Os resultados de DFT apresentados na Figura 18 comprovam que essas bandas referem-se a espécies de mono-hidróxido de cobre emparelhados.

LI et al., 2019 mostram que espécies $2[\text{CuOH}]^+$ apresentam duas bandas na região de transição d-d em torno de 8000 e 13000 cm^{-1} que podem se sobrepor e aparecer como apenas uma banda. A banda na região de transição d-d em torno de 10800-12700 cm^{-1} pode ser resultado dessa sobreposição das bandas referentes a espécies $2[\text{CuOH}]^+$ e/ou espécies de Cu^{2+} isoladas (LI et al., 2019; OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018).

KNORPP et al., 2021 mostraram que a formação dos grupos metóxi em catalisadores Cu-MAZ (Equação 3.1.8) formam moléculas de H₂O. As bandas na região 45400-45700 cm⁻¹ observadas na Figura 25 c) e d) devem corresponder a espécies de Cu²⁺ isoladas coordenadas com oxigênio da rede que foram hidrolisadas pela água formada juntamente com a formação das espécies metóxi (OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018).

A Figura 26 apresenta os espectros resultantes da subtração dos espectros do catalisador 2Cu₂,7MAZ ativado em CO₂ pelos espectros após reação com CH₄. Os espectros foram subtraídos na mesma temperatura de análise para evitar interferência da temperatura.

Figura 26: Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO₂ pelo de CH₄ do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu₂.7MAZ) em diferentes temperaturas (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C



NEGRI et al., 2019 mostraram através de estudos de UV-Vis *in situ* em catalisadores Cu-SSZ-13 que a banda na região d-d tende a aumentar sua intensidade e deslocar sua frequência para números de onda menores após a desidratação do catalisador (NEGRI et al., 2019). A Figura 18 a) mostra que os resultados de DFT apresentaram uma similaridade com as bandas na região d-d apresentadas na Figura

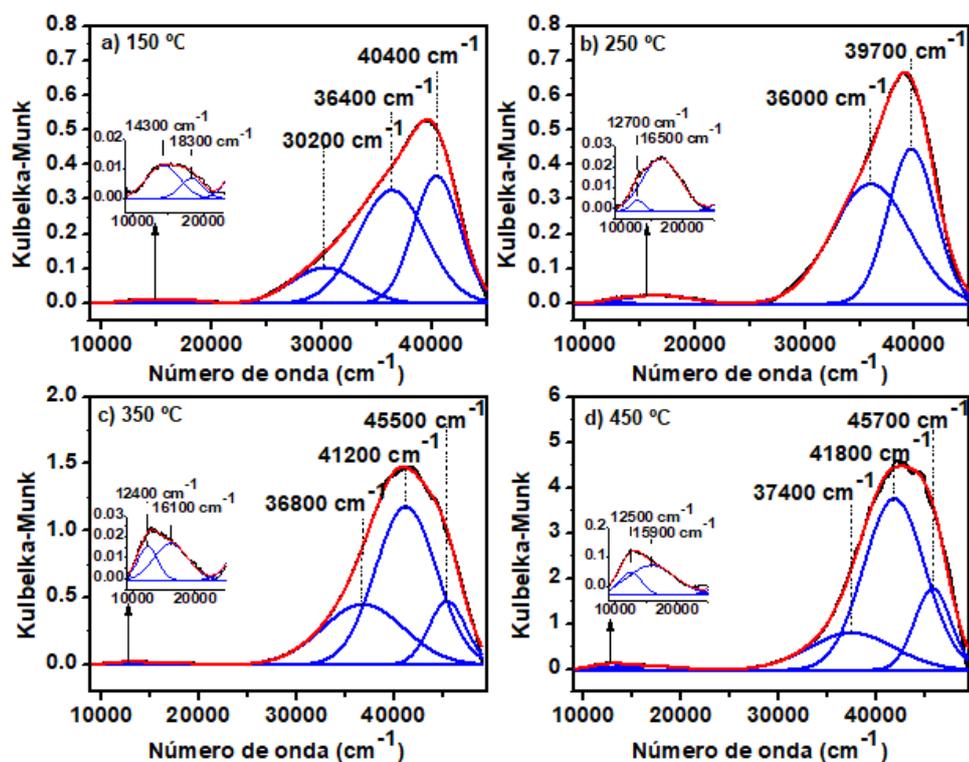
26 indicando que provavelmente essas bandas referem-se a duas espécies $2[\text{CuOH}]^+$ próximas.

A Figura 26 mostra uma tendência nas bandas na região de transição d-d que seguem o que NEGRI et al., 2019 haviam observado. As bandas tendem a se deslocar para um menor número de onda com o aumento da temperatura e suas intensidades tendem a aumentar. As bandas referentes às espécies $2[\text{CuOH}]^+$ na região de transição d-d ($11500 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ e $16400 - 18200 \text{ cm}^{-1}$) mostraram-se mais definidas e estáveis quando o catalisador foi ativado em CO_2 do que quando a ativação foi realizada na presença de O_2 . As espécies ativas serem mais estáveis na presença de CO_2 poderia explicar o fato dos catalisadores Cu-MAZ terem apresentado uma produtividade relativamente maior com a ativação em CO_2 (cerca de 23% para o catalisador Cu-MAZ com maior teor de cobre – 6,2% m/m).

Na região de transferência de carga observa-se bandas referentes a espécies $2[\text{CuOH}]^+$ e $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$. Nas temperaturas de 150 e 250 °C há as duas espécies, sendo que a presença da espécie $2[\text{CuOH}]^+$ é observada pelas bandas em $36000 - 36600$ e $42100 - 42300 \text{ cm}^{-1}$ e a presença dos clusters trinucleares é representada pela presença da banda em $39500 - 39800 \text{ cm}^{-1}$. IKUNO et. al., atribuíram as bandas referentes aos clusters tricucleares à 30000 e 38000 cm^{-1} e os resultados de DFT apresentados na Figura 18 comprovaram essas atribuições (IKUNO et al., 2019; LI et al., 2019; MIZUNO et al., 2021). Já nos espectros referentes às temperaturas de 350 e 450 °C observa-se apenas duas bandas referentes a espécies ativas. Contudo a banda na região $36900 - 37800 \text{ cm}^{-1}$ é consideravelmente mais larga nos espectros referentes as temperaturas de 350 e 450 °C, indicando uma possível sobreposição de duas bandas referentes a diferentes espécies ativas como foi mostrado na Figura 26 a) e b). Em temperaturas maiores (350 e 450 °C) a intensidade dos espectros foi consideravelmente maior do que em baixas temperaturas, o que indica que houve uma redução das espécies ativas muito maior nessas temperaturas. Essa redução pode ter gerado moléculas de água durante a formação dos grupos metóxi (Equação 3.1.8) e/ou durante uma possível oxidação total do CH_4 formando CO_2 e H_2O . Essa maior quantidade de moléculas de H_2O facilitou a hidrólise de espécies de Cu^{2+} isoladas fazendo com que a banda em torno de $46000 - 46600 \text{ cm}^{-1}$ aparecesse (OORD; SCHMIDT; WECKHUYSEN, 2018).

A Figura 27 representa a subtração dos espectros do catalisador 2Cu₂,7MAZ reativado em CO₂ pelos espectros após o contato com o CH₄. Um ciclo reacional ativando o catalisador também com CO₂ havia sido realizado com essa amostra (inclusive a etapa de extração com água líquida) antes de ser realizado o ensaio de UV-Vis *in situ*. Os espectros foram subtraídos na mesma temperatura de análise para evitar interferência da temperatura.

Figura 27: Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO₂ pelo de CH₄ do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu₂.7MAZ), após 1 ciclo de reação, em diferentes temperaturas (a) 150 °C; b) 250 °C; c) 350 °C; d) 450 °C



Na região de transição d-d os espectros obtidos do catalisador após 1 ciclo de reação (Figura 27) apresentam comportamento e frequência semelhantes ao do catalisador ativado com CO₂ que não foi submetida a 1 ciclo de reação previamente (Figura 26), ou seja, tendem a aumentar a sua intensidade e diminuir sua frequência com o aumento da temperatura. As bandas observadas nas faixas de 12400 – 14300 e 15900 – 18300 cm⁻¹ provavelmente são referentes a espécies 2[CuOH]⁺ (NEGRI et al., 2019). Os resultados de DFT apresentados na Figura 18 validam essa hipótese, pois as bandas observadas na região de transição d-d da Figura 27 são muito similares as bandas da região de transição d-d da Figura 18 a).

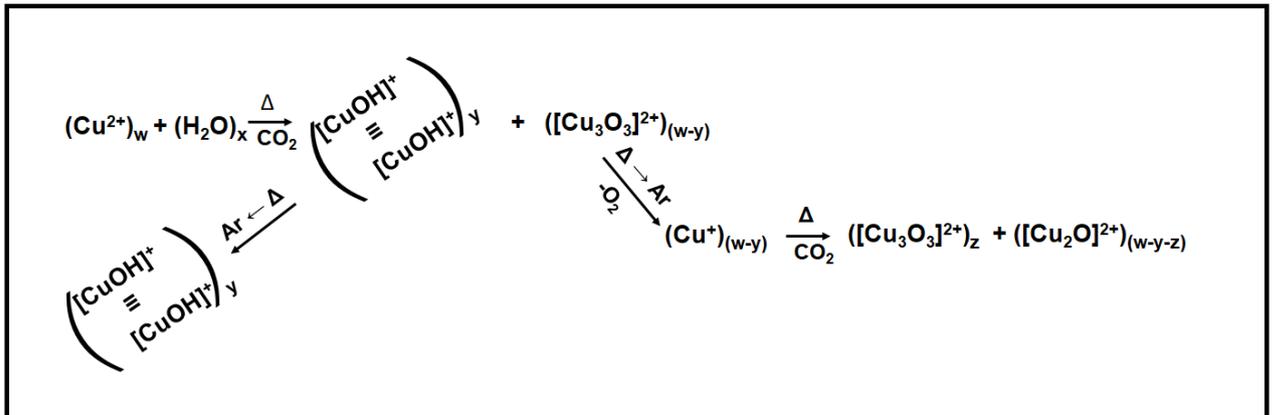
Na região de transferência de carga dos espectros da amostra após 1 ciclo reacional a banda em 30200 cm^{-1} , referente a espécies triméricas, só é observada na temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (IKUNO et al., 2019). Já as outras duas bandas são observadas em todos os espectros. Mais uma vez a banda na região de $36000 - 37400\text{ cm}^{-1}$ aparenta ser uma banda formada por uma sobreposição de outras duas (aproximadamente 36000 e 38000 cm^{-1}), pois além de ser muito larga, para temperaturas menores apresenta máximo em um número de onda que indica o $2[\text{CuOH}]^+$ como espécie ativa, e para maiores temperaturas indica o $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ como a espécie ativa. Como sua intensidade aumenta significativamente com o aumento da temperatura é razoável concluir que quanto maior a temperatura maior é o consumo das espécies ativas. A presença de bandas referentes a Cu^{2+} isolados também ocorre somente a partir de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pode-se concluir então que o catalisador pode ser reativado após 1 ciclo de reação, pois as espécies ativas voltaram a ser formadas quando a amostra foi submetida a um tratamento térmico com CO_2 .

A seguir está apresentado um resumo de como foi atribuído cada banda a cada espécie de cobre na zeólita ômega.

Tabela 8: Bandas atribuídas as espécies ativas discutidas ao longo deste trabalho

$2[\text{CuOH}]^+ (\text{cm}^{-1})$		$[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+} (\text{cm}^{-1})$	
DFT	Experimental	DFT	Experimental
14300	11500 – 14300*	18800	
18500	15900 – 18300	23500	23900
28000		30000	29700 – 32000
36000	36000 – 36700	33800	
41600	40000 – 43000	38000	38000 – 39800
47100		47900	

As bandas nas faixas $11500 - 14300$ na coluna experimental das espécies $2[\text{CuOH}]^+$ e $13000 - 14700\text{ cm}^{-1}$ na coluna da espécie de Cu^{2+} isolada na região de transição d-d foram marcadas com um asterisco, pois estas merecem atenção devido ao fato de serem coincidentes uma com a outra. Sendo assim não é possível afirmar com certeza com apenas a análise de UV-vis quando essa espécie se refere a espécie Cu^{2+} e quando se refere a espécie $2[\text{CuOH}]^+$. O esquema a seguir mostra o papel do CO_2 na formação das espécies ativas.

Esquema 6: Função do CO₂ na formação das espécies de cobre

O CO₂ mostrou que é um substituto para o O₂ na etapa de ativação, e que para catalisadores Cu-MAZ as espécies ativas formadas são as mesmas para ambos os oxidantes. O monohidróxido de cobre apresentou-se estável, não sofrendo auto-redução. Já os clusters trinucleares sofreram auto-redução quando o catalisador foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera inerte, e foram formados novamente ao ser realizado um tratamento térmico na presença de CO₂, foi observado também a formação de clusters dinucleares nessa etapa.

6. CONCLUSÃO

A descoberta da possibilidade de utilizar o CO₂ para ativar os catalisadores e arrastar o metanol foi de grande importância para que mais um passo fosse dado rumo a escala industrial. A partir dessas inovações torna-se possível começar um processo isotérmico para diversos tipos de zeólitas, pois a ativação com CO₂ permite que a reação seja feita em temperaturas mais altas sem que haja auto-redução do cobre. Já o arraste do metanol pelo CO₂ evita que átomos de cobre ativos sejam bloqueados por moléculas de água, tornando-os inativos.

Estudos utilizando espectrometria de UV-Vis *in situ* comprovaram a efetividade do CO₂ em manter o cobre oxidado em alta temperatura. Foi realizado também estudos para identificar as espécies consumidas pelo CH₄ em cada temperatura. Foi detectado duas possíveis espécies ativas, o mono-hidróxido de cobre 2[CuOH]⁺ e os clusters trinucleares [Cu₃O₃]²⁺. Contudo observou-se que a principal espécie ativa nos catalisadores Cu-MAZ são os 2[CuOH]⁺. Os clusters tricucleares estão presentes em uma quantidade muito menor, praticamente uma “contaminação”. O CO₂ foi capaz de reoxidar o cobre proveniente apenas das espécies [Cu₃O₃]²⁺.

A presença de duas bandas referentes a uma mesma espécie pode estar relacionada aos dois tipos de átomos de alumínio que formam a estrutura da zeólita ômega, pois estes podem formar espécies ativas com diferentes distâncias de ligação Cu-O. O estudo de UV-Vis *in situ* de uma amostra pós-reação mostrou que os sítios ativos podem ser reativados para um segundo ciclo reacional. A técnica de DRS UV-vis foi utilizada também para investigar a auto-redução das espécies ativas a 450 °C. A espécie 2[CuOH]⁺ apresentou-se estável nessas condições. Já as espécies do tipo [Cu₃O₃]²⁺ sofreram auto-redução, e essa pequena fração presente no catalisador foi capaz de ser reoxidada pelo CO₂. Logo a zeólita ômega pode ser utilizada em temperaturas mais altas no processo isotérmico, mesmo que seja necessário usar um inerte em alguma etapa do processo, pois até 450 °C as principais espécies ativas mostraram-se estáveis.

A utilização de CO₂ na etapa de ativação do catalisador se mostrou promissora, pois foi capaz de substituir o O₂ na formação das espécies ativas. A vantagem do CO₂ para o O₂ é que o primeiro não é um gás explosivo, diminuindo assim o risco do

processo e permitindo que a etapa de purga do sistema seja excluída. Ou seja, com uma etapa a menos, o tempo de ciclo automaticamente é reduzido, além de que o CO_2 é um gás poluente que está sendo utilizado para produção de um combustível.

Ao eliminar a purga do sistema, que era feita com gás inerte, permite-se que a etapa de reação possa ser realizada em temperaturas mais altas, facilitando assim que uma maior variedade de estruturas de zeólitas possam ser utilizadas no processo isotérmico. Anteriormente à descoberta do CO_2 como oxidante para a reação de oxidação de metano a metanol isso não era possível, pois o inerte auto-reduziria o catalisador em temperaturas mais altas.

Mas além de desempenhar este papel, o CO_2 também se mostrou promissor ao possibilitar que o metanol seja arrastado do catalisador durante a etapa de reativação, ou seja, ele é capaz de arrastar o metanol do catalisador enquanto reestabelece os sítios ativos na zeólita. Contudo para a zeólita ômega este processo de reativação a seco, ou seja, sem a presença de água, não foi muito eficaz, pois a principal espécie ativa nesta zeólita é o $2[\text{CuOH}]^+$, e para a formação dessa espécie é necessária a presença de hidroxilas no meio reacional. Mas acredita-se que para zeólitas em que a espécie ativa seja majoritariamente óxidos, esse processo de extração/reativação venha a ser um grande passo para a viabilidade deste processo reacional. Sendo assim seria possível com a utilização do CO_2 eliminar duas etapas do processo, a purga e a extração, e a reação poderia ser modulada, alternando fluxos de CO_2 e CH_4 continuamente.

7. TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho deu significativos passos para que a reação de oxidação parcial do metano a metanol chegue à escala industrial. Dentre estes estão a descoberta do CO_2 como gás oxidante, pois este foi capaz de substituir o O_2 na etapa de ativação do catalisador. Outra descoberta foi de que o CO_2 se mostrou capaz de extrair o metanol do catalisador, podendo assim realizar a extração ao mesmo tempo em que a reoxidação acontece.

Sendo assim, sugere-se que em trabalhos futuros seja explorado a extração do metanol com CO_2 para outras estruturas de zeólita, a fim de encontrar uma que os sítios ativos sejam apenas óxidos, e, portanto, não dependam da presença de água para sua formação. A zeólita MFI trocada com cobre, por exemplo, se auto-reduz facilmente indicando a possibilidade da presença de óxidos nessa estrutura (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019). Sendo assim, sugere-se um estudo relacionado às espécies ativas formadas na zeólita MFI, e comprovando que estas são óxidos, sugere-se também o estudo da capacidade do CO_2 em evitar a auto-redução dessas espécies durante um tratamento térmico e sua capacidade em reoxidar as espécies ativas sem a presença de água.

Sugere-se também que esse estudo seja focado para reações isotérmicas, pois neste caso seria possível modular a reação e tentar diminuir ao máximo o tempo de ciclo reacional.

Outra linha a ser explorada é o porquê de a produção de metanol ter diminuído com o aumento da pressão de metano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAYON, E. M. et al. ChemComm Catalytic conversion of methane to methanol over Cu – mordenite w. **ChemComm**, p. 404–406, 2012.

ANDERSEN, C. W. et al. Redox-Driven Migration of Copper Ions in the Cu-CHA Zeolite as Shown by the In Situ PXRD/XANES Technique. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 35, p. 10367–10372, 21 ago. 2017.

BALASUBRAMANIAN, R. et al. Oxidation of methane by a biological dicopper centre. **Nature**, v. 465, n. 7294, p. 115–119, 6 maio 2010.

CHAUVIN, B. et al. Sorption Properties of Zeolite Omega. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 111, p. 94–105, 1988.

CHEEMA, I. I.; KREWER, U. Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia. **RSC Advances**, v. 8, n. 61, p. 34926–34936, 2018.

CHEN, J. et al. Improving the Si/Al ratio of zeolite omega by boron adulteration. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 217–223, 1 jan. 2004.

DINH, K. T. et al. Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 29, p. 11641–11650, 24 jul. 2019.

FABER, K. **Biotransformations in Organic Chemistry: A Textbook**. 7 th ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2018.

GIORDANINO, F. et al. Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: A comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu- β with similar Si/Al and Cu/Al ratios. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 35, p. 12741–12761, 21 set. 2013.

GOOSSENS, A. M. et al. Crystallization of MAZ-type zeolites using tetramethylammonium, sodium and n-hexane derivatives as structure- and composition-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35–36, p. 555–572, 1 abr. 2000.

GROOHTHAERT, M. H. et al. Selective oxidation of methane by the bis(μ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1394–1395, 9 fev. 2005.

GRUNDNER, S. et al. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 7546, 25 nov. 2015.

HAMMOND, C. et al. Direct Catalytic Conversion of Methane to Methanol in an Aqueous Medium by using Copper-Promoted Fe-ZSM-5. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 21, p. 5129–5133, 21 maio 2012a.

HAMMOND, C. et al. Catalytic and Mechanistic Insights of the Low-Temperature Selective Oxidation of Methane over Cu-Promoted Fe-ZSM-5. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 49, p. 15735–15745, 3 dez. 2012b.

HAMMOND, C. et al. Elucidation and Evolution of the Active Component within Cu/Fe/ZSM-5 for Catalytic Methane Oxidation: From Synthesis to Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 689–699, 5 abr. 2013.

HOLMEN, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. **Catalysis Today**, v. 142, n. 1–2, p. 2–8, 2009.

HUANG, L. et al. Effect of elevated pressure on the explosion and flammability limits of methane-air mixtures. 2019.

HUTCHINGS, G. J. Methane Activation by Selective Oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 59, p. 658–662, 2016.

IKUNO, T. et al. Formation of Active Cu-oxo Clusters for Methane Oxidation in Cu-Exchanged Mordenite. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 14, p. 8759–8769, 11 abr. 2019.

IPEK, B. et al. Formation of $[Cu_2O_2]^{2+}$ and $[Cu_2O]^{2+}$ toward C–H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39. 2017.

IZA-SC, S. C. OF THE I. Z. A. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php>. Acesso em: 19 nov. 2020.

JEONG, Y. R. et al. Continuous Synthesis of Methanol from Methane and Steam over Copper-Mordenite. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 3, p. 1065–1070, 5 fev. 2021.

KNORPP, A. J. et al. Copper-Exchanged Omega (MAZ) Zeolite: Copper-concentration Dependent Active Sites and its Unprecedented Methane to Methanol Conversion. **ChemCatChem**, v. 10, n. 24, p. 5593–5596, 21 dez. 2018.

KNORPP, A. J. et al. The influence of zeolite morphology on the conversion of methane to methanol on copper-exchanged omega zeolite (MAZ). **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 11, p. 2806–2811, 2019a.

KNORPP, A. J. et al. Comparative performance of Cu-zeolites in the isothermal conversion of methane to methanol. **Chemical Communications**, v. 55, n. 78, p. 11794–11797, 26 set. 2019b.

KNORPP, A. J. et al. Paired Copper Monomers in Zeolite Omega: The Active Site for Methane-to-Methanol Conversion. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 11, p. 5854–5858, 8 mar. 2021.

KULKARNI, A. R. et al. Monocopper Active Site for Partial Methane Oxidation in Cu-Exchanged 8MR Zeolites. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 10, p. 6531–6536, 7 out. 2016.

KULKARNI, A. R. et al. Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 1, p. 114–123, 2 jan. 2018.

LANGE, J. P. et al. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2019.

LI, H. et al. Consequences of exchange-site heterogeneity and dynamics on the UV-visible spectrum of Cu-exchanged SSZ-13. **Chemical Science**, v. 10, n. 8, p. 2373–2384, 20 fev. 2019.

LIEBERMAN, R. L.; ROSENZWEIG, A. C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane. **Nature**, v. 434, n. 7030, p. 177–182, 10 mar. 2005.

LV, T. et al. Synthesis of Zeolite Omega by the Magadiite Conversion Method and Insight into the Changes of Medium-Range Structure during Crystallization. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 7, p. 3940–3947, 5 jul. 2017.

MARKOVITS, M. A. C. et al. Effect of Location and Distribution of Al Sites in ZSM-5 on the Formation of Cu-Oxo Clusters Active for Direct Conversion of Methane to Methanol. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 17–18, p. 1554–1563, 1 out. 2016.

MARTUCCI, A. et al. Crystal structure of zeolite omega, the synthetic counterpart of the natural zeolite mazzite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 63, n. 1–3, p. 33–42, 18 set. 2003.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C. ; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares, Selecionando as Peneiras Moleculares por seus Tamanhos. p. 25–34, 2001.

MERKX, M. et al. Dioxygen Activation and Methane Hydroxylation by Soluble Methane Monooxygenase: A Tale of Two Irons and Three Proteins. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 15, p. 2782–2807, 3 ago. 2001.

MEYET, J. et al. Monomeric Copper(II) Sites Supported on Alumina Selectively Convert Methane to Methanol. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2019.

MICHALKIEWICZ, B. Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol using molecular oxygen over Fe-ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, n. 1–2, p. 147–153, 8 dez. 2004.

MIZUNO, S. C. M. et al. Stepwise methane to methanol conversion: effect of copper loading on the formation of active species in copper-exchanged mordenite. **Catalysis Today**, 12 jan. 2021.

MOLINER, M. ; Avances recientes en el diseño de catalizadores de naturaleza zeolítica para nuevas aplicaciones de interés industrial y medioambiental. **Anales de Química**, v. 114, n. 3, p. 149–158, 2018.

NEGRI, C. et al. Dynamic Cu^I/Cu^{II} speciation in Cu-CHA catalysts by in situ Diffuse Reflectance UV–vis–NIR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 578, p. 1–9, 25 maio 2019.

OGAWA, A. et al. Seed-directed, rapid synthesis of MAZ-type zeolites without using organic structure-directing agent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 21–28, 1 mar. 2014.

OLIVEIRA, E. C. DE; AGUIAR, P. F. DE. Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1655–1660, 2009.

OLIVOS-SUAREZ, A. I. et al. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2965–2981, 6 maio 2016.

OORD, R.; SCHMIDT, J. E.; WECKHUYSEN, B. M. Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 4, p. 1028–1038, 21 fev. 2018.

PALAGIN, D.; SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Water Molecules Facilitate Hydrogen Release in Anaerobic Oxidation of Methane to Methanol over Cu/Mordenite. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 11, p. 10365–10374, 1 nov. 2019.

PANOV, G. I.; SOBOLEV, V. I.; KHARITONOV, A. S. THE ROLE OF IRON IN NaO DECOMPOSITION ON ZSM-5 ZEOLITE AND REACTIVITY OF THE SURFACE OXYGEN FORMED. **Journal of Molecular Catalysis**, p. 85–97, 1990.

PAPPAS, D. K. et al. Methane to Methanol: Structure-Activity Relationships for Cu-CHA. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 42, p. 14961–14975, 25 out. 2017.

PARK, M. B. et al. Comparative Study of Diverse Copper Zeolites for the Conversion of Methane into Methanol. **ChemCatChem**, v. 9, n. 19, p. 3705–3713, 10 out. 2017.

RAVI, M. et al. Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 485–494, 1 jun. 2019.

RAVI, M.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 52, p. 16464–16483, 22 dez. 2017.

REDDY, P. V. L.; KIM, K.-H.; SONG, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 578–585, 1 ago. 2013.

SILVA, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). **Fuel Processing Technology**, v. 145, p. 42–61, 1 maio 2016.

SOBOLEV, V. I. et al. Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface. **Catalysis Today**, v. 24, p. 251–252, 1995.

SOLOMON, E. I. et al. **Copper active sites in biology**. **Chemical Reviews** American Chemical Society, , 9 abr. 2014.

SPIVEY, J. J.; HUTCHINGS, G. Catalytic aromatization of methane. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 792–803, 7 fev. 2014.

SUSHKEVICH, V. L. et al. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. **Science**, v. 356, n. 6337, p. 523–527, 5 maio 2017.

SUSHKEVICH, V. L.; SMIRNOV, A. V.; VAN BOKHOVEN, J. A. Autoreduction of Copper in Zeolites: Role of Topology, Si/Al Ratio, and Copper Loading. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 15, p. 9926–9934, 18 abr. 2019.

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Kinetic study and effect of water on methane oxidation to methanol over copper-exchanged mordenite. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 382–390, 27 jan. 2020.

SUSHKEVICH, V. L.; VEREL, R.; BOKHOVEN, J. A. Pathways of Methane Transformation over Copper-Exchanged Mordenite as Revealed by In Situ NMR and IR Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 2, p. 910–918, 7 jan. 2020.

VANELDEREN, P. et al. Coordination chemistry and reactivity of copper in zeolites. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 2, p. 483–494, jan. 2012.

WANG, B. et al. Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**, v. 285, p. 147–158, 2017.

WULFERS, M. J. et al. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. **Chemical Communications**, v. 51, n. 21, p. 4447–4450, 26 fev. 2015.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. 2016.

ZANJANCHI, M. A.; RAZAVI, A. Identification and estimation of extra-framework aluminium in acidic mazzite by diffuse reflectance spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 1, p. 119–127, 1 jan. 2001.

APÊNDICE A

Figura 28: Curva de calibração utilizada para os dados coletados no cromatógrafo a gás - Shimatzu

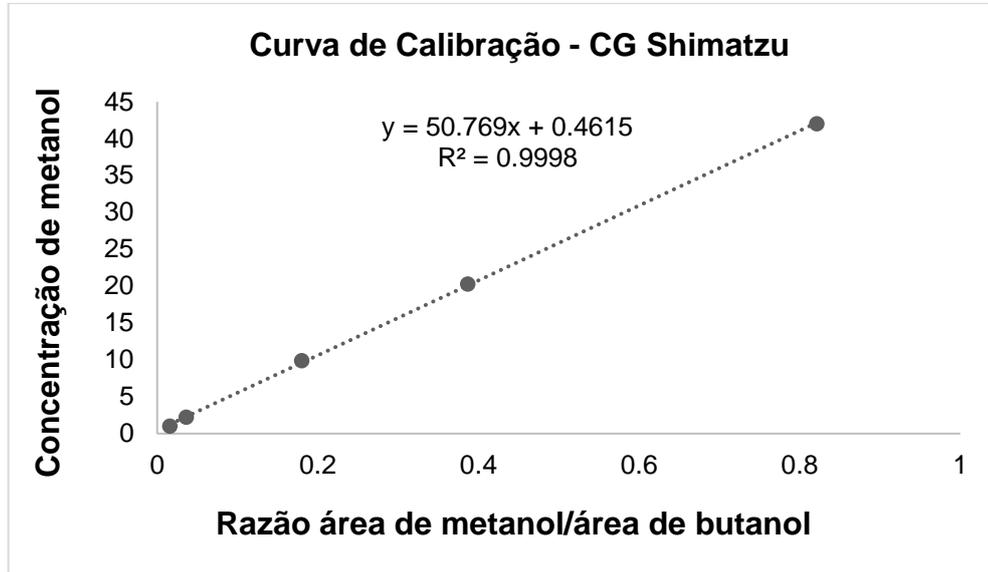


Figura 29: Curva de calibração utilizada para os dados coletados no cromatógrafo a gás - Agilent

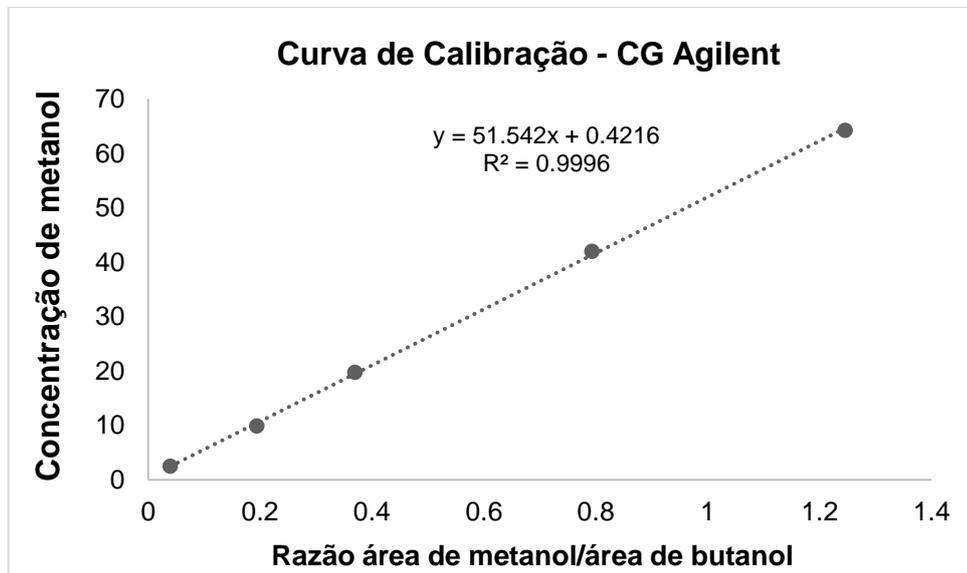
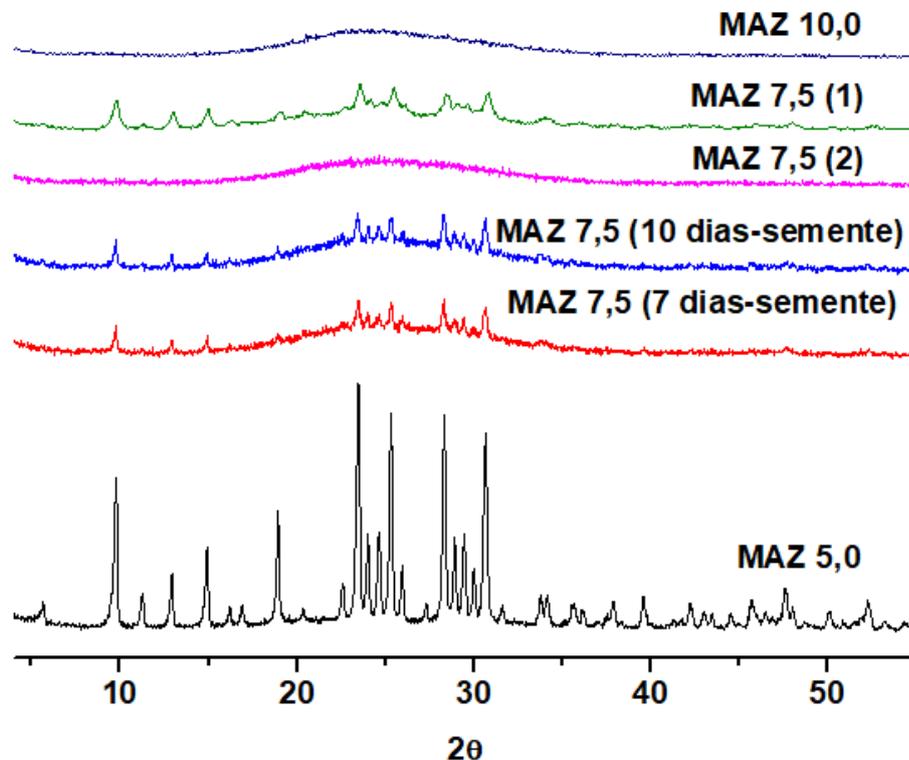


Figura 30: Difratograma da síntese da zeólita ômega com diferentes razões Si/Al nominais (5,0, 7,5 e 10,0), variando o tempo de cristalização e a utilizando semente na síntese.

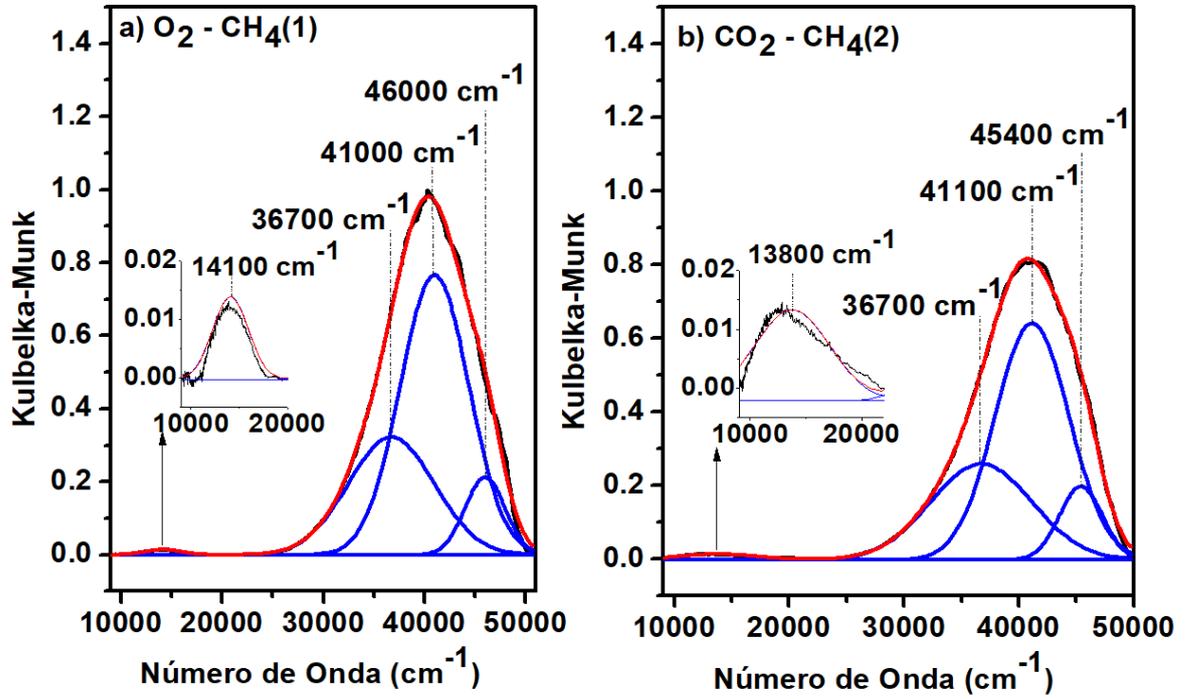


- MAZ 10.0: Variou-se a proporção de reagentes utilizados e manteve-se o tempo de cristalização em 10 dias;
- MAZ 7.5 (1): Variou-se a proporção de reagentes utilizados e manteve-se o tempo de cristalização em 10 dias;
- MAZ 7.5 (2): Variou-se a proporção dos reagentes utilizados e variou-se o tempo de cristalização para 14 dias;
- MAZ 7.5 (10 Dias/semente): Variou-se a proporção de reagentes utilizados, manteve-se o tempo de cristalização em 10 dias e utilizou-se uma massa de semente (MAZ 5.0) equivalente a 10% da massa da fonte de silício (Ludox);
- MAZ 7.5 (7 Dias/semente): Variou-se a proporção de reagentes utilizados, variou-se o tempo de cristalização para 7 dias e utilizou-se uma massa de semente (MAZ 5.0) equivalente a 10% da massa da fonte de silício (Ludox).

Observação: Apesar da razão Si/Al máxima para a zeólita ômega ser de 5,5, foi realizada sínteses com razões nominais superiores a este valor porque com razão

nominal de 5,0 foi obtida uma razão de 2,7. Logo o intuito era tentar fazer com que a razão Si/Al real se aproximasse de 5,5.

Figura 31: Comparação entre os espectros coletados após 1 minuto de contato com metano: a) Espectro referente a primeira etapa com CH₄ e b) Espectro referente a segunda etapa com CH₄



APÊNDICE B

O Apêndice B apresenta os resultados obtidos para os catalisadores de cobre trocados com zeólita mordenita. Os catalisadores Cu-MOR foram utilizados como padrão para este trabalho de doutorado por serem catalisadores estudados a mais tempo para a reação de oxidação parcial do metano, e por ter sido um catalisador que já havia sido estudado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, sendo assim já havia um conhecimento prévio de como este se comportaria nesta reação (MIZUNO et al., 2021). Antes de iniciar as reações com os catalisadores Cu-MAZ, foram realizadas diversas reações com catalisadores Cu-MOR para garantir que a linha de reação estava operando com confiabilidade. A seguir está apresentado os resultados da análise química realizada através da técnica de ICP-OES.

Tabela 9: Composição química dos catalisadores.

Catalisador	Cu (% m/m)	Cu/Al
1Cu6,5MOR	2,5	0,25
2Cu6,5MOR	4,0	0,39
3Cu6,5MOR	4,4	0,43
1Cu10MOR	2,5	0,33
2Cu10MOR	3,5	0,51
3Cu10MOR	3,9	0,57

Os catalisadores de cobre trocados com mordenita apresentaram a mesma tendência que os catalisadores Cu-MAZ, o teor de cobre aumentou com o aumento do número de trocas iônicas. Foram utilizadas mordenita comerciais com duas diferentes razões Si/Al, 6,5 e 10. Sendo que a de menor razão Si/Al já estava na forma sódica e a de maior razão Si/Al foi submetida a três trocas iônica com uma solução de acetato de sódio para que esta passasse a possuir o mesmo contra-íon que a outra (MIZUNO et al., 2021).

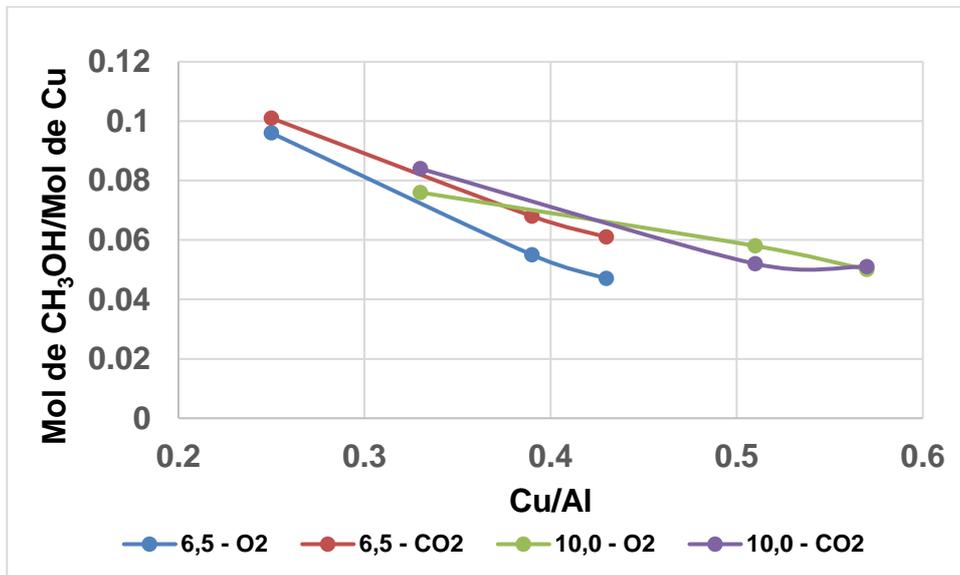
A linha de reação foi testada diversas vezes com os catalisadores Cu-MOR até que os resultados se tornassem reprodutíveis, e, portanto, confiáveis. A seguir estão apresentados os resultados catalíticos finais para estes catalisadores.

Tabela 10: Resultados catalíticos realizados com ativação do catalisador a 450 °C e reação a 250 °C a 1 bar (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).

Catalisador	Gás oxidante	Micromols CH ₃ OH/g de zeólita	Mol de CH ₃ OH/Mol de Cu
1Cu6,5MOR	O ₂	37	0,096
	CO ₂	39	0,101
2Cu6,5MOR	O ₂	35	0,055
	CO ₂	43	0,068
3Cu6,5MOR	O ₂	33	0,047
	CO ₂	42	0,061
1Cu10MOR	O ₂	30	0,076
	CO ₂	33	0,084
2Cu10MOR	O ₂	32	0,058
	CO ₂	28	0,052
3Cu10MOR	O ₂	31	0,050
	CO ₂	31	0,051

Os catalisadores Cu-MOR apresentaram produtividades praticamente iguais quando analisada a produção de metanol por grama de catalisador. O que mostra que o aumento do teor de cobre não interferiu na produção de metanol, ou seja, uma fração do cobre trocado está sendo inativo na reação. Isso pode estar ocorrendo devido a uma fração de cobre estar sendo trocado em cavidades menores e assim uma fração dos sítios ativos não está acessível ao metano, ou porque está sendo formado clusters com uma grande quantidade de cobre fazendo com que ocorra a oxidação total do CH₄ a CO₂. Porém ao se analisar a produção de metanol por mol de cobre nota-se um melhor desempenho para os catalisadores com menor teor de cobre. Uma possibilidade para este comportamento é de que as amostras com razão Cu/Al menor provavelmente são mais seletivas a metanol do que as com maior razão Cu/Al. Este comportamento foi observado anteriormente pelo grupo e os resultados foram publicados (MIZUNO et al., 2021). Para melhor visualização destes resultados, a Figura 32 apresenta a produção de metanol por mol de Cu pela razão Cu/Al das amostras.

Figura 32: Produção de CH₃OH x Cu/Al para catalisadores Cu-MOR com diferentes razões Si/Al (6,5 e 10,0) ativadas com O₂ ou CO₂



Os resultados catalíticos em alta pressão realizados para os catalisadores Cu-MOR estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados catalíticos realizados com ativação do catalisador a 450 °C e reação a 250 °C a 15 bar (Variação de $\pm 3 \mu\text{mols CH}_3\text{OH/g}$ de zeólita).

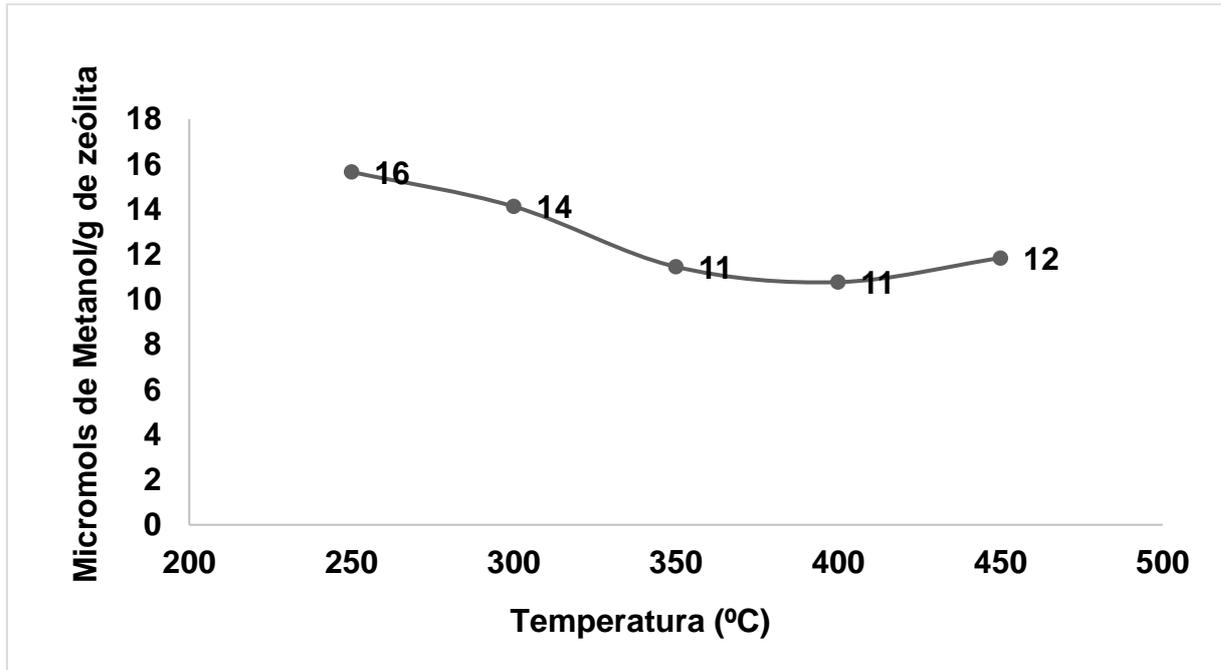
Catalisador	Micromols CH ₃ OH/g de zeólita	Mol de CH ₃ OH/Mol de Cu
1Cu6,5MOR	10	0,027
2Cu6,5MOR	22	0,035
3Cu6,5MOR	17	0,025
1Cu10MOR	8	0,020

A produtividade de metanol a 15 bar para os catalisadores Cu-MOR foi extremamente mais baixa do que em 1 bar, assim como aconteceu para os catalisadores Cu-MAZ. A queda de produtividade foi de 50 a 75% dependendo do teor de cobre e da razão Si/Al. Essa queda de produtividade em alta pressão para experimentos em reator contínuo também para catalisadores Cu-MOR mostra que a reação ocorre de forma diferente de quando a reação é realizada em um reator a batelada.

A seguir está apresentado na Figura 33 os resultados catalíticos obtidos com uma Cu-MOR no processo isotérmico. Foram realizadas reações isotérmicas em diferentes temperaturas a fim de identificar a melhor condição para o processo

isotérmico. As reações isotérmicas foram realizadas na pressão de 1 bar ativando a amostra por 1 hora em CO₂ e a reação com CH₄ durou 30 minutos. A extração foi feita offline por aproximadamente 18 horas e o metanol foi analisado em um cromatógrafo Agilent (modelo 7890a).

Figura 33: Resultados catalíticos do catalisador 1Cu6,5MOR (2,5%Cu m/m) no processo isotérmico ativando com CO₂



A Figura 33 apresenta os resultados obtidos para o catalisador Cu-MOR com 2,5 % de Cu m/m no processo isotérmico variando a temperatura, porém para o catalisador 1Cu6,5MOR não se obteve uma variação considerável na produtividade de metanol.