

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE  
METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DO CO<sub>2</sub>**

**Tainan Pedro Rodrigues De Lima**

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janaina Fernandes Gomes

São Carlos – SP

**2023**

## **BANCA EXAMINADORA**

Trabalho de Graduação apresentado no dia 30 de março de 2023 perante a seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janaina Fernandes Gomes, DEQ/UFSCar

Convidada: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gabriela Cantarelli Lopes, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, DEQ/UFSCar

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de coração à Professora Janaina, pela paciência, pelo cuidado, pela compreensão, pelos ensinamentos, pela dedicação e pela gentileza durante todo esse tempo em que aceitou me orientar. Sei que nem tudo foi perfeito, mas o seu apoio, foi essencial para que eu chegasse até o final.

Agradeço ao Professor Ernesto pela ajuda como Professor da Disciplina de Trabalho de Graduação.

Agradeço a minha família, minha mãe Fátima, meu pai Moisés e meu irmão Jonas.

Agradeço aos meus amigos, sem vocês, tudo seria muito mais difícil. Obrigado Bru, Mari, Cy, Paulinha, Carol, Thales, Paty, Lili, Tuany, Rafa, Ni, Llana e tantas outras pessoas que terão para sempre um pedacinho guardado no meu coração.

Obrigado Hayley e Taylor, por sempre estarem comigo em todos os momentos, nos mais difíceis e nos melhores.

Obrigado ao criador do universo por tonar tudo isso possível.

## RESUMO

O uso de combustíveis fósseis a partir da revolução industrial contribuiu para o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre e, conseqüentemente, agravou o aquecimento global. A substituição de combustíveis fósseis por renováveis e a captura e sequestro de carbono são alternativas para a redução dos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub> e mitigação das crises energética e ambiental. Neste sentido, uma tecnologia que se mostra promissora é a produção de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Ela possibilita usar o carbono capturado proveniente da atmosfera e transformá-lo em um combustível. Apesar da reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol ser estudada há anos, ainda é necessário aprimorar o processo para que sua aplicação em escala comercial se torne viável. Assim, o presente estudo tem como foco entender quais são os principais fatores que influenciam na viabilidade técnico-econômica da produção em larga escala de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Para tanto, analisou-se o panorama geral da produção de metanol, conceituou-se os métodos de produção e discutiu-se os aspectos técnico-econômicos da produção de metanol proveniente da hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub>. A importância do tema se justifica devido ao seu potencial impacto na mitigação do aquecimento global e na oferta de um combustível mais limpo e mais sustentável. Este trabalho consiste em uma pesquisa descritiva com base em artigos científicos publicados em diversos periódicos. Demonstrou-se que, apesar dos avanços em pesquisas na área, o preço do hidrogênio verde é um dos principais empecilhos para se atingir a viabilidade econômica do processo. Além disso, também se faz necessário encontrar formas de otimizar o processo com melhorias focadas em catalisadores e reatores capazes de fornecer um alto desempenho e expandir a produção em larga escala do metanol proveniente da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

The use of fossil fuels since the industrial revolution has contributed to the increase in the concentration of CO<sub>2</sub> in the Earth's atmosphere and, consequently, has aggravated global warming. Replacing fossil fuels with renewable ones and using carbon capture and sequestration are alternatives for reducing atmospheric levels of CO<sub>2</sub> and mitigating the energy and environmental crises. In this sense, a promising technology is the production of methanol via CO<sub>2</sub> hydrogenation, which can use the carbon captured from the atmosphere and transform it into a fuel. Although the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction to methanol has been studied for years, improvements are still needed for this technology to be reproduced on a commercial scale. Thus, the present study focuses on understanding what are the main factors that influence the technical-economic viability of large-scale methanol production via CO<sub>2</sub> hydrogenation. To this end, the overview of methanol production was analyzed, production methods were conceptualized, and technical-economic aspects of methanol production from the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> were discussed. The importance of the topic is justified due to its potential impact on mitigating global warming and offering a cleaner and more sustainable fuel. This work consists of a descriptive research based on scientific papers published in several periodicals. It was demonstrated that, despite the advances in this research area, the price of green hydrogen is one of the main obstacles to achieving the economic viability of the process. Moreover, it is necessary to find ways to optimize the process with improvements focused on catalysts and reactors capable of providing high performance and expanding the large-scale production of methanol from the catalytic hydrogenation of carbon dioxide.

## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA .....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iv</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 METODOLOGIA .....</b>	<b>4</b>
<b>3 PANORAMA GERAL DA PRODUÇÃO DE METANOL .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Demanda e produção anual de metanol .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Métodos de Produção .....</b>	<b>10</b>
3.2.1 Produção de metanol via gás de síntese .....	10
3.2.2 Produção de metanol via hidrogenação catalítica do CO <sub>2</sub> .....	12
3.2.2.1 Termodinâmica, cinética e mecanismos de reação .....	13
3.2.2.2 Catalisadores, tecnologias e condições operacionais investigados.....	14
3.2.2.3 Tipos de reatores .....	21
3.2.2.4 Produção de hidrogênio .....	27
<b>4 ASPECTOS TÉCNICO-ECONÔMICOS DA SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DO CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>29</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>6 PERSPECTIVA .....</b>	<b>34</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>35</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Demanda mundial de metanol em 2020.....	6
<b>Figura 3.2.</b> Demanda mundial de metanol de 2016 a 2020.....	7
<b>Figura 3.3.</b> Produção mundial de metanol por região em 2020.....	7
<b>Figura 3.4.</b> Demanda mundial de metanol por região em 2020.....	8
<b>Figura 3.5.</b> Principais fornecedores de metanol para o Brasil em 2020.....	9
<b>Figura 3.6.</b> Consumo de metanol no Brasil de 2016 a 2020.....	9
<b>Figura 3.7.</b> Imagens do catalisador de Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidas por microscopia eletrônica de varredura.....	15
<b>Figura 3.8.</b> Representação do reator de leito fixo para a reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol.....	22

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Dados de conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade a CH <sub>3</sub> OH da hidrogenação de CO <sub>2</sub> sobre diferentes catalisadores.....	18
<b>Tabela 3.2.</b> Dados de conversão de CO <sub>2</sub> e rendimento de CH <sub>3</sub> OH da hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol sobre o catalisador de cobre-zinco-alumina.....	24
<b>Tabela 3.3.</b> Dados de conversão de CO <sub>2</sub> e rendimento de CH <sub>3</sub> OH da hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol em diferentes reatores.....	25

# 1 INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial, o crescimento econômico elevou muito rapidamente o consumo de combustíveis fósseis, como o carvão, o gás natural e o petróleo, o que, por consequência, ocasionou aumentos contínuos na proporção de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre e uma sucessão de problemas ambientais, como o efeito estufa e alterações climáticas (LI *et al.*, 2022). Além desses problemas, os combustíveis fósseis são recursos finitos, no futuro, a capacidade de produção destes combustíveis será limitada (JAFFE *et al.*, 2011). Na década de 1970 o boicote instaurado pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) fez aumentar o preço da gasolina e deixou claro a dependência do mundo em relação ao petróleo (CARLISLE *et al.*, 2017). Assim, muitos países e empresas buscaram alternativas aos combustíveis fósseis, como foi o caso do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) no Brasil, que foi criado por decreto governamental em 1975 e impulsionou o investimento em tecnologias para produzir bioenergia (ALISSON, 2022).

No ano de 2022, o mercado global de energia enfrentou uma crise devido à invasão da Ucrânia pela Rússia. Como consequência, os Estados Unidos da América (EUA) responderam com restrições econômicas impostas à Rússia (THE WHITE HOUSE, 2022). A União Europeia também respondeu com sanções ao mercado russo, um dos seus principais fornecedores de energia. Com isso, o Conselho Europeu, responsável por definir as prioridades políticas da União Europeia, apresentou um plano para tornar a Europa independente dos combustíveis fósseis russos antes de 2030. O plano tem como objetivo economizar energia, produzir energia limpa e diversificar os suprimentos energéticos do bloco europeu (EUROPEAN COMMISSION, 2022).

O conflito entre Rússia e Ucrânia também afetou a economia brasileira. De acordo com dados fornecidos pelo Sistema de Levantamento de Preços da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), quase um mês após o início dos ataques russos, houve um aumento de aproximadamente 9,4% no preço da gasolina nos postos de combustíveis da região sudeste (ANP, 2022a).

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o principal gás do efeito estufa proveniente de atividades humanas. Em 2020, o CO<sub>2</sub> contribuiu com cerca de 79% das emissões de gases do efeito estufa nos EUA. A principal atividade humana que corrobora o aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera é a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia e transporte (EPA, 2022). A *United States Environmental Protection Agency* (EPA) cita algumas alternativas para a redução dos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub>. Uma delas é a troca de combustível, que visa

produzir mais energia a partir de fontes renováveis e utilizar combustíveis com menor teor de carbono. Ainda de acordo com a própria EPA, outra alternativa é a Captura e Sequestro de Carbono (do inglês, *Carbon Capture and Sequestration* - CCS), que é um conjunto de tecnologias com potencial de diminuir consideravelmente as emissões de CO<sub>2</sub> oriundo de usinas elétricas a carvão e gás e de processos industriais, além de outras fontes.

De acordo com Ghiat e Al-Ansari (2021), a captura e utilização de carbono (do inglês, *Carbon Capture and Utilisation* - CCU) é considerada uma importante estratégia de mitigação de CO<sub>2</sub> para apoiar e complementar os objetivos da CCS. Na CCU o CO<sub>2</sub> é capturado e pode ser usado diretamente (ou seja, sem que haja alterações químicas) ou convertido em outros compostos. A CCU abre novos caminhos para a produção de combustíveis sintéticos, baseados em CO<sub>2</sub>. Estima-se que até 2030 cerca de 5 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> poderão ser capturadas para produzir combustível sintético (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023).

A escassez dos combustíveis fósseis, juntamente com os impactos negativos do aquecimento global, devido às altas emissões de dióxido de carbono provenientes da queima desses combustíveis, culminam na descontinuação da economia do petróleo, ou ao menos na atenuação do seu domínio. Levando em consideração os pontos citados anteriormente, algumas das maiores empresas do mundo já buscam soluções alternativas ao petróleo, como é o caso da empresa alemã Porsche, uma das principais fabricantes de carros do mercado. Em 2022, a Porsche investiu US\$75 milhões na produção de combustíveis sintéticos, com o intuito de produzir metanol (CH<sub>3</sub>OH) a partir da combinação do CO<sub>2</sub> e hidrogênio verde, gerado a partir de energia eólica (PORSCHE, 2022).

A produção de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> é uma alternativa para a diminuição dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Desta maneira, a utilização do dióxido de carbono para a produção de metanol pode impactar no abrandamento do efeito estufa e disponibilizar outra opção de um combustível mais sustentável, através da melhoria do processo de produção em larga escala. Análises técnico-econômicas podem revelar pontos a serem aprimorados para que o processo se torne viável.

Sendo assim, o presente trabalho estabeleceu como questão problema: quais são os principais fatores que influenciam na viabilidade técnico-econômica da produção em larga escala de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>?

Em conformidade com a questão problema, estabelece-se o seguinte objetivo geral: identificar os principais aspectos que influem na viabilidade técnico-econômica no aumento de escala da produção de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Para alcançar o objetivo geral,

os objetivos específicos são: analisar o panorama geral da produção de metanol; conceituar os métodos de produção do metanol comercial e do metanol proveniente da hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub>; discutir os aspectos técnico-econômicos da produção de metanol via hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

## 2 METODOLOGIA

O presente trabalho consiste em uma pesquisa descritiva que visa identificar os principais fatores que influenciam na viabilidade técnico-econômica da produção em larga escala de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Nesse sentido, foi elaborada uma revisão crítica da literatura baseada em livros e produções científicas significativos para este trabalho. Os resultados apresentados foram coletados a partir de artigos, disponíveis na base científica *Web of Science - Coleção Principal (Clarivate Analytics)*. Utilizando-se as palavras-chave em inglês “*CO<sub>2</sub> hydrogenation*”, “*methanol synthesis*” e “*techno economic analysis*”, inicialmente foram selecionados 32 artigos, publicados entre os anos de 2018 e 2022. Após a análise deste material, para compor o presente trabalho de graduação foram escolhidos 15 artigos, que focam especificamente na produção de metanol, inclusive em larga escala, via hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Esses 15 artigos serviram como base para direcionar o trabalho, porém ao longo da pesquisa, foram examinados diferentes artigos para completar as informações da revisão. Também foram consultados sites, dissertações e teses sobre o tema.

### 3 PANORAMA GERAL DA PRODUÇÃO DE METANOL

#### 3.1 Demanda e produção anual de metanol

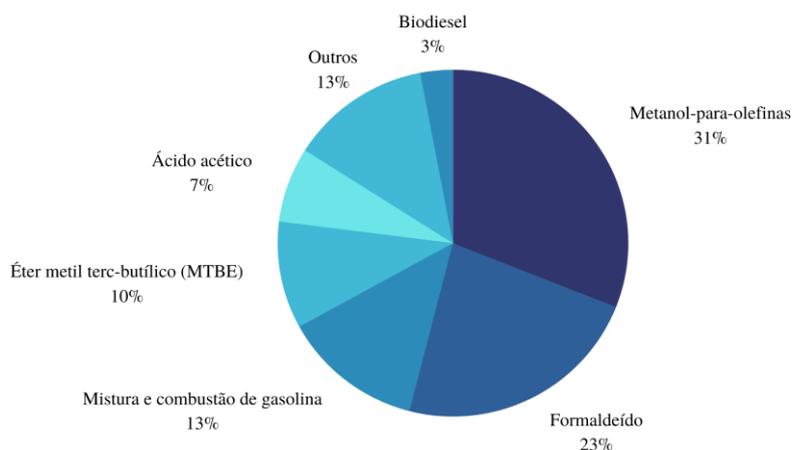
O metanol é o composto orgânico mais simples do grupo funcional dos álcoois, é incolor e líquido em temperatura ambiente. É usado como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos, tais como formaldeído e ácido acético, que são utilizados na produção de plásticos, adesivos, solventes, tintas, cosméticos, etc. (ANP, 2020b).

Uma aplicação muito relevante do metanol é como combustível, visando atender a demanda crescente de energia em todo o mundo. Ele pode ser obtido de diversas fontes carbonáceas (fósseis ou renováveis), desde gás natural, resíduos e CO<sub>2</sub> capturado combinado com hidrogênio. Ao ser produzido a partir de matérias-primas renováveis, como resíduos ou o CO<sub>2</sub> capturado, o metanol pode se tornar um combustível líquido neutro em carbono e contribuir para a redução das emissões dos gases do efeito estufa (METHANOL INSTITUTE, 2022). Também como combustível marítimo, ele pode atender às regulamentações de emissões da indústria naval.

O metanol é usado em misturas de gasolina em todo o mundo em porcentagens de alto volume (50-100%), volumes intermediários (15-30%) e baixos (3-5%). Ele também é um substituto do diesel para veículos pesados. Além disso, o metanol é utilizado em aplicações térmicas, incluindo caldeiras industriais, fornos e fogões de cozinha (METHANEX, 2022). No Brasil, se destaca o seu emprego na fabricação do biodiesel, que é um combustível renovável produzido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta (ANP, 2020b).

Dentre os produtos que podem ser gerados a partir do metanol, de acordo com a *Methanol Market Services Asia* (MMSA), em 2020 a demanda mundial de metanol foi de 31% para olefinas, 23% para formaldeído, 10% para éter metil terc-butílico (MTBE) e 7% para ácido acético. Já o uso do metanol para combustíveis foi de apenas 13% para mistura e combustão de gasolina e 3% para o biodiesel, conforme mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Demanda mundial de metanol em 2020.



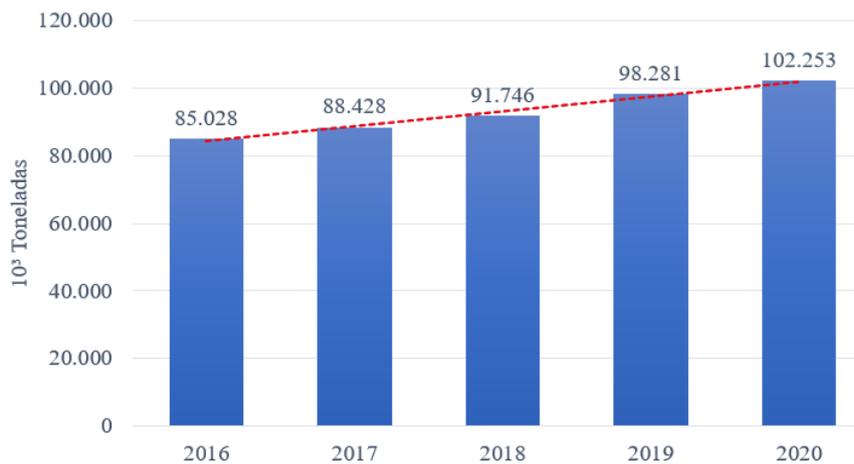
Fonte: Adaptado de *Methanol Market Services Asia* (2022).

No ano de 2000, a demanda global de metanol era dominada pela América do Norte e pela Europa Ocidental, que representavam 33% e 22%, respectivamente, já a China representava apenas 12%. Dados de 2015 mostram que, em relação ao ano de 2000, o consumo chinês de metanol aumentou, chegando a 54%, enquanto na América do Norte e na Europa Ocidental houve uma queda de aproximadamente 10%. É importante destacar que, neste período, houve um aumento da produção de metanol em regiões com acesso a gás natural de baixo custo, tais como Oriente Médio, África e América do Sul (IHS CHEMICAL, 2016).

Devido ao seu rápido crescimento econômico, a China vem dominando mundialmente tanto a produção quanto o consumo de metanol, enquanto a América do Norte e a Europa Ocidental, que no passado eram os seus maiores consumidores, perderam espaço para a China. O consumo significativo de metanol pela China está associado ao crescimento da demanda chinesa por derivados tradicionais do metanol, como o ácido acético e o formaldeído, ao aumento do consumo de olefinas leves e de energia. Uma das maiores demandas por metanol na China, até 2015, foi para suprir misturas de metanol e gasolina (IHS CHEMICAL, 2016). Por possuir ricas reservas de carvão, com a demanda crescente de metanol, sua produção à base de carvão predomina na China e, em 2015, representava 35% da capacidade de produção global (IHS CHEMICAL, 2016).

A Figura 3.2 mostra a demanda mundial de metanol de 2016 a 2020. Nota-se que em 2016 a demanda mundial era de 85 milhões de toneladas, enquanto em 2020 era de 102 milhões de toneladas, o que representa um crescimento de 20% neste período.

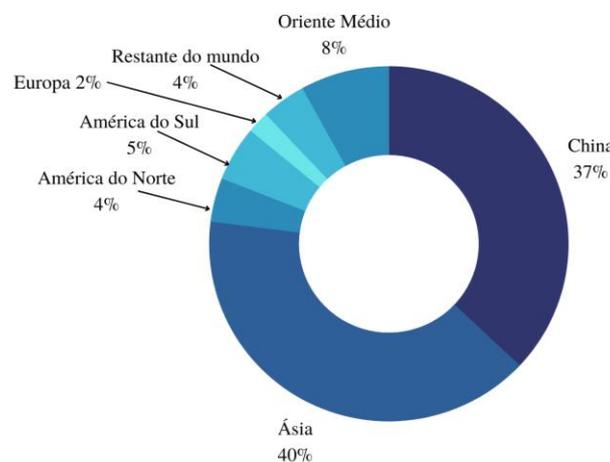
Figura 3.2 - Demanda mundial de metanol de 2016 a 2020.



Fonte: Adaptado de *Methanol Market Services Asia* (2022).

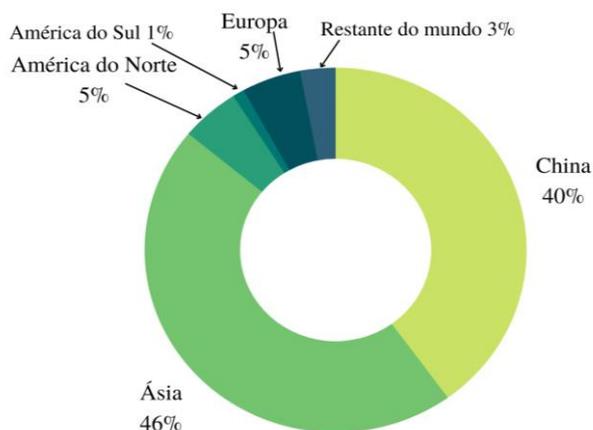
As Figuras 3.3 e 3.4 mostram, respectivamente, as produções e demandas mundiais de metanol por região em 2020. Como pode ser visto nas Figuras 3.3 e 3.4, em 2020, a Ásia-Pacífico dominou a participação no mercado global, correspondendo a 77% da produção e 86% do consumo mundial de metanol. O uso de metanol está aumentando na região devido ao crescimento da indústria petroquímica e ao aumento do uso de combustível à base de metanol na China, Índia e Japão. Além disso, a China é o maior produtor mundial de tintas e revestimentos, o que contribui para o consumo de derivados como o formaldeído e ácido acético (MORDOR INTELLIGENCE, 2022).

Figura 3.3 - Produção mundial de metanol por região em 2020.



Fonte: Adaptado de *Methanol Market Services Asia* (2022).

Figura 3.4 - Demanda mundial de metanol por região em 2020.

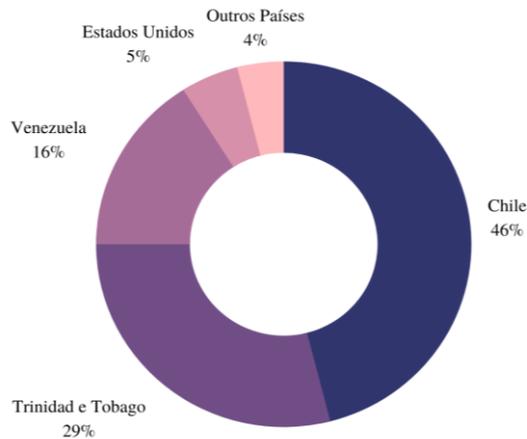


Fonte: Adaptado de *Methanol Market Services Asia* (2022).

O mercado de metanol é fragmentado, com oito principais companhias respondendo por cerca de 40% da capacidade de produção global. Algumas dessas principais empresas incluem a Methanex Corporation (Canadá), SABIC (Arábia Saudita), Zagros Petrochemical Co. (Irã), Yankuang Group (China) e Proman AG (Trinidad e Tobago) (MORDOR INTELLIGENCE, 2022).

No Brasil, até 7 anos atrás produzia-se metanol. O mercado brasileiro tinha pequena capacidade e possuía três empresas que forneciam cerca de  $\frac{1}{3}$  do consumo nacional, a Copenor (BA), a Prosint (RJ) e a Petrobras (PR). Entre os anos de 2008 e 2016 a produção anual de metanol no Brasil era menor de 200 mil toneladas, sendo que em 2016 não atingiu a quantidade de 50 mil toneladas. Apesar de o Brasil se destacar atualmente como o principal produtor mundial de biodiesel via rota metílica, desde 2016 não se produz mais metanol no Brasil. O metanol é importado principalmente de países da América Latina, tais como Chile, Venezuela e Trinidad e Tobago, como pode ser visto na Figura 3.5. Esse fato ocorreu devido à disponibilidade e ao preço do gás natural no Brasil. Além disso, a competição internacional e os custos dos investimentos requeridos em plantas produtoras de metanol contribuíram para cessar a produção brasileira deste álcool (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019).

Figura 3.5 - Principais fornecedores de metanol para o Brasil em 2020.



Fonte: Adaptado de *Comex Stat* (2022).

A Figura 3.6 apresenta o consumo de metanol no Brasil de 2016 a 2020. Observa-se que em 2016 o consumo era de cerca de 1 milhão de toneladas e aumentou gradualmente desde então, passando a ser de quase 1,3 milhões de toneladas em 2020. O desenvolvimento do mercado brasileiro de metanol tem sido impulsionado principalmente pela produção do biodiesel. Com a expansão da produção do biodiesel, é esperado um aumento ainda mais significativo do consumo de metanol no Brasil nos próximos anos.

Figura 3.6 - Consumo de metanol no Brasil de 2016 a 2020.



Fonte: Adaptado de *Comex Stat* (2022).

A seguir, serão apresentadas as principais vias de produção do metanol.

## 3.2 Métodos de Produção

Antigamente o metanol era chamado de álcool de madeira pois era obtido da destilação destrutiva da madeira. Atualmente, o metanol comercial é tratado como metanol sintético visto que ele provém do gás de síntese, constituído por hidrogênio e óxidos de carbono, que, por sua vez, pode ser obtido a partir de diversas fontes (ENGLISH *et al.*, 2015).

Industrialmente o metanol é produzido via gás de síntese gerado a partir do gás natural, uma fonte não-renovável (OLAH, 2013). Uma metodologia alternativa de produção do metanol, ainda pouco explorada em larga escala, é a partir da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>. Nas seções a seguir serão apresentadas a produção do metanol proveniente do gás de síntese e da hidrogenação do CO<sub>2</sub>.

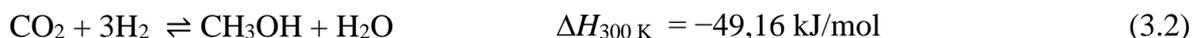
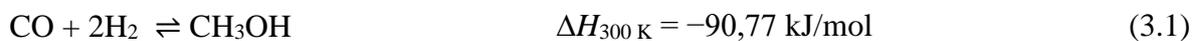
### 3.2.1 Produção de metanol via gás de síntese

Em 1923, a fábrica da BASF em Reiner, na Alemanha, começou a produzir metanol sintético usando um catalisador de óxido de zinco-cromo. Para utilizar esse catalisador, devido à sua baixa atividade, era preciso que ele fosse operado entre 25-35 MPa (250-350 bar) e 320-450 °C. Por ser um processo de alta pressão, ele acarretava altos custos de operação e grande demanda de energia para compressão. A baixa seletividade do catalisador ao metanol era outro fator agravante. Uma pressão tão grande exigia o uso de compressores alternativos que limitavam o tamanho da planta e, conseqüentemente, o volume de produção diário, que girava em torno de 450 toneladas/dia (LESCH, 2000; ENGLISH *et al.*, 2015).

No início da década de 1960, o processo de alta pressão se tornou ultrapassado. A Imperial Chemical Industries (ICI), no Reino Unido, criou um catalisador de cobre-zinco-alumina mais ativo e operável a 5-10 MPa (50-100 bar) e 210-270 °C, com maiores estabilidade e seletividade (CHINCHEN *et al.*, 1986). Em 1970, na Alemanha, a Lurgi Corp. revolucionou a indústria ao utilizar um catalisador semelhante em um reator tubular de geração de vapor. O processo de baixa pressão permitiu que as plantas se tornassem energeticamente mais eficientes e tivessem um custo-benefício maior. As plantas passaram a utilizar compressores centrífugos e a operar com capacidade de 2.200 toneladas/dia. Devido ao processo de baixa pressão, em meados da década de 1990, para se produzir 1 tonelada de metanol era consumido em torno de 30 GJ, o que permitiu um avanço das usinas de reformas baseadas em gás natural (HILLER e MARSCHNER, 1970; ENGLISH *et al.*, 2015).

De acordo com a *National Energy Technology Laboratory* (NETL), a composição do gás de síntese pode variar bastante, dependendo da matéria-prima e do processo envolvido. Entretanto, normalmente, o gás de síntese é composto, em base molar, por 30 a 60% de monóxido de carbono (CO), 25 a 30% de hidrogênio (H<sub>2</sub>), 0 a 5% de metano (CH<sub>4</sub>), 5 a 15% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor de água, pequenas quantidades de compostos sulfurados, como o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o sulfeto de carbonila (COS) e, finalmente, um pouco de amônia e alguns resquícios de outros de contaminantes (NETL, 2022).

Atualmente, a produção em escala comercial do metanol a partir do gás de síntese emprega uma tecnologia bem estabelecida. Utiliza-se o catalisador heterogêneo de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em uma faixa de temperatura de 220-300 °C e pressão entre 50-100 bar (PEINADO *et al.*, 2021). De acordo com Ott *et al.* (2012), a formação de metanol a partir de gás de síntese contendo CO e CO<sub>2</sub> pode ser descrita pelas seguintes reações de equilíbrio, representadas pelas Equações 3.1 (hidrogenação do CO) e 3.2 (hidrogenação do CO<sub>2</sub>):



As entalpias de reação são determinadas a partir das entalpias padrão dos reagentes e produtos (STULL *et al.*, 1971). As duas reações são exotérmicas e acompanhadas de uma redução de volume. Portanto, o aumento da pressão e a diminuição da temperatura favorecem a formação de metanol. A conversão máxima é definida pela composição de equilíbrio. Também deve-se levar em consideração a reação endotérmica de deslocamento reverso gás-água (do inglês, reverse water-gas shift reaction - RWGS) ou reação endotérmica de dióxido de carbono e hidrogênio, representada pela Equação 3.3 a seguir (OTT *et al.*, 2012):



O mecanismo de síntese do metanol utilizando o catalisador de cobre-zinco-alumina foi relatado por Chinchén *et al.* (1990). De acordo com esses autores, para uma mistura de H<sub>2</sub> e CO, o monóxido de carbono é adsorvido na superfície do cobre, onde o CO é hidrogenado a metanol (ENGLISH *et al.*, 2015). Há estudos que mostram que a presença de

CO<sub>2</sub> no gás de síntese pode aumentar a produtividade de metanol e, nas condições investigadas, a quantidade ótima de CO<sub>2</sub> foi de 2,4% (PEINADO *et al.*, 2021).

O componente de óxido de zinco do catalisador auxilia na estabilidade dos sítios de cobre superficiais e, conseqüentemente, da atividade do catalisador e reduz a formação de subprodutos. A seletividade a metanol é superior a 99% para a mistura de CO e CO<sub>2</sub>. A alumina presente no catalisador atua principalmente como um suporte. A desativação do catalisador acontece sobretudo devido à perda do sítio metálico ativo do cobre pelos seguintes mecanismos: envenenamento por halogênios ou enxofre provenientes do gás de síntese, que formam sais de cobre inativos e irreversíveis; bloqueio físico dos sítios ativos por grandes moléculas de subproduto e aglomeração dos cristais de cobre em cristais maiores, levando a uma razão menor entre a área superficial e o volume. A temperatura é a maior influenciadora da seletividade. Quanto maior a temperatura, maior a formação de subprodutos. Ao aumentar a temperatura de operação, com o intuito de compensar a queda da atividade catalítica, também se aumenta a formação de subprodutos. A presença de impurezas no catalisador também pode aumentar a geração de subprodutos. As impurezas típicas podem incluir éter e ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois superiores e parafinas (CHINCHEN; MANSFIELD; SPENCER, 1990).

Comercialmente, vários tipos de reatores são utilizados, entre eles estão os reatores adiabáticos ou quase isotérmicos, reatores tubulares refrigerados a água ou gás, radiais, axiais e axial-radiais (OTT *et al.*, 2012).

Apesar de essa ser uma tecnologia bem estabelecida, atualmente o gás de síntese provém principalmente de fontes não-renováveis, o que causa um impacto negativo no meio ambiente, além de as reações de reforma serem em geral muito custosas energeticamente. Por isso, o avanço de novas tecnologias para produzir o metanol a partir de processos mais sustentáveis é necessário e processos alternativos tem sido intensamente estudados nos últimos anos (LI *et al.*, 2022). Neste sentido, muitos estudos da literatura buscam aprofundar os conhecimentos sobre o processo de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol.

### 3.2.2 Produção de metanol via hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>

Desde os anos 1990, o processo de hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> a metanol vem sendo investigado. Estudos já demonstraram a viabilidade do processo, entretanto a metodologia ainda é pouco empregada comercialmente. Desde então, há um grande empenho para se desenvolver sistemas catalíticos para a valorização do CO<sub>2</sub> via

hidrogenação a metanol. Apesar de haver uma grande importância ambiental, há resultados escassos em larga escala. Duas empresas aplicaram projetos pilotos e hoje operam em escala industrial, a japonesa Mitsui & Co e a Carbon Recycling International, na Islândia. Neste último caso, eles utilizam energia geotérmica para produzir metanol com hidrogênio proveniente da eletrólise da água. Embora ainda seja possível aperfeiçoar os sistemas catalíticos, o principal desafio a se superar é a produção de hidrogênio verde, assim como a produção economicamente viável de CO<sub>2</sub> limpo proveniente de processos industriais (OTT *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2021).

### 3.2.2.1 Termodinâmica, cinética e mecanismos de reação

Na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, emprega-se uma alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como fonte de matéria prima ao invés do gás de síntese, usado no processo industrial.

De acordo com a Equação 3.2, a reação para obter metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é exotérmica e com redução de volume e, portanto, baixa temperatura e alta pressão a favorecem, como foi mencionado anteriormente. A conversão de CO<sub>2</sub> no equilíbrio termodinâmico a 30 bar e ~200 °C é de aproximadamente 26% (LIU *et al.*, 2019). Com os catalisadores comerciais de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, temperaturas acima de 200 °C são utilizadas para melhorar a cinética da reação. Entretanto, a reação a metanol é limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Além disso, a ocorrência de reações secundárias, como a reação endotérmica de deslocamento reverso gás-água (Equação 3.3), também pode reduzir a seletividade a metanol.

A espontaneidade de uma reação química é regida pela mudança na energia livre de Gibbs,  $\Delta G$  (KANURI *et al.*, 2021). Para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> e CO as variações de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{R, 298 K}$ ) são de 3,4 kJ/mol e -25,3 kJ/mol, respectivamente (AHMAD; UPADHYAYULA, 2021). Assim, a termodinâmica favorece mais a formação de metanol a partir do gás de síntese do que a partir da mistura CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (MBATHA *et al.*, 2021). Adicionalmente, para o catalisador comercial de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, há relatos de que a energia de ativação para a hidrogenação do CO<sub>2</sub> é maior (~68 kJ/mol) do que para a hidrogenação do CO (TURSUNOV *et al.*, 2017; REICHERT *et al.*, 2019), o que gera controvérsia sobre a principal fonte de carbono do metanol (dióxido de carbono ou monóxido de carbono). Na literatura ainda não há um consenso em relação ao mecanismo da reação sobre o catalisador comercial de cobre-zinco-alumina (MBATHA *et al.*, 2021). Alguns aspectos sobre o mecanismo da reação são pontos cruciais a serem mais profundamente explorados, como,

por exemplo, a reação RWGS e o papel do CO e da água na formação do metanol (FUJITANI, 2020). Godini *et al.* (2020) estudaram o impacto da razão entre H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na reação e observaram que quando a concentração de hidrogênio é muito maior que a de gás carbônico, como, por exemplo, quando a razão de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> é de 6/1 ou 9/1, o rendimento da reação tende a aumentar devido à quantidade de hidrogênio disponível para reagir. Desta maneira, seria conveniente conduzir a reação com excesso de hidrogênio, porém o custo elevado dessa matéria prima inviabiliza o aumento de escala com proporções de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> maiores que 3/1, que é a razão estequiométrica.

### 3.2.2.2 Catalisadores, tecnologias e condições operacionais investigados

Na produção industrial de metanol os principais catalisadores utilizados são materiais à base de cobre. O vasto uso do cobre nesta reação se deve ao seu custo e ao fato de que o Cu pode assumir distintos estados de oxidação, como Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Esse tipo de catalisador também é amplamente explorado na reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol (GAWANDE *et al.*, 2016).

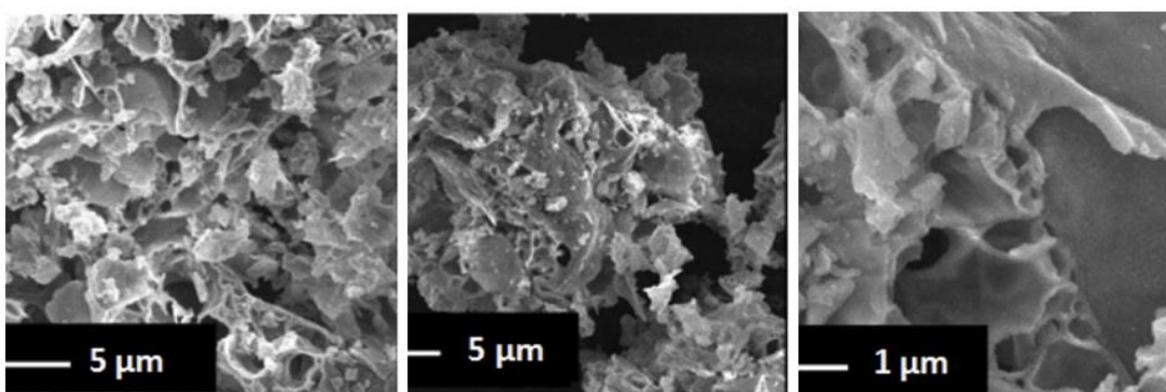
Devido ao potencial de utilização em larga escala do CO<sub>2</sub>, pesquisas focam em encontrar melhores catalisadores, que favoreçam a reação direta de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol. Para essa reação é possível utilizar catalisadores heterogêneos e homogêneos. Entretanto, em geral, nos reatores utilizam-se catalisadores sólidos (POROSOFF *et al.*, 2016).

Os catalisadores homogêneos, apesar de receberem uma crescente atenção devido à sua capacidade de operar em temperaturas inferiores a 150 °C (KAR *et al.*, 2018), apresentam algumas limitações, como, por exemplo, dificuldade de recuperação e necessidade de uso de aditivos para atingir uma alta atividade (CHINCHEN *et al.*, 1987; TING *et al.*, 2019). A primeira hidrogenação de CO<sub>2</sub> para metanol via catálise homogênea foi realizada em 1995 usando hidrogênio molecular, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> e iodeto de potássio em uma solução de N-metilpirrolidona a 240 °C e 80 bar, em uma mistura de 3H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> (KAR *et al.*, 2018). Já os catalisadores heterogêneos, como o cobre-zinco-alumina, aplicado industrialmente, são melhores que os catalisadores homogêneos em termos de estabilidade, separação, reutilização e manipulação, conseqüentemente resultam em um menor custo do processo (KAR *et al.*, 2018; DANG *et al.*, 2019). Os catalisadores heterogêneos comumente são à base de metal, como, por exemplo, Cu, Pd, Fe, Ce, Pt, Au, Ag e In, ou óxidos metálicos com diversos tipos de materiais como suporte (TURSUNOV *et al.*, 2017). Eles influenciam

no custo do processo devido ao custo do catalisador e aos impactos na eficiência energética do processo e na produtividade dos compostos de interesse (ALSUHAIBANI *et al.*, 2020).

A Figura 3.1 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura do catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observam-se placas laminares finas com dimensão entre 1 e 5 μm e a presença de macroporos, que está ligada à formação de bolhas de gás durante a etapa de preparação, devido à decomposição dos precursores do óxido metálico (ALLAM *et al.*, 2019).

Figura 3.7 - Imagens do catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Adaptado de Allam *et al.* (2019).

Além da fase ativa do catalisador, o efeito da adição de promotores, como óxidos metálicos, ao catalisador é amplamente estudado para a conversão de CO<sub>2</sub>. Ao adicionar um promotor ao material, pode-se aumentar a sua área superficial específica, favorecer a redutibilidade da fase ativa e melhorar a basicidade e estabilidade do catalisador, fatores que estão diretamente relacionados com a melhoria do desempenho catalítico (LI *et al.*, 2014). Nos estudos realizados por Din *et al.* (2016; 2017) foram avaliados os efeitos de promotores de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em um catalisador de cobre suportado em nanofibra de carbono. Foi possível aumentar a área de superfície BET ao adicionar até 15% em peso de ZrO<sub>2</sub>, o que resultou em um aumento da produção do metanol. Já para o promotor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, verificou-se um favorecimento da redução de óxidos de Cu e a viabilização da reação em uma temperatura menor em comparação ao material não-promovido.

Para uma operação em larga escala, os catalisadores devem atender a alguns requisitos (MBATHA *et al.*, 2021):

- Alta estabilidade mecânica e térmica;
- Alta seletividade;
- Tolerância a envenenamento por contaminantes;
- Alta atividade em baixas pressões (menores que 50 bar) e em baixas temperaturas (menores que 150 °C).

De acordo com Godini *et al.* (2020), a conversão de CO<sub>2</sub>, a seletividade a metanol e o rendimento de metanol podem ser calculados pelas Equações 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$\text{Conversão de CO}_2 (\%) = \left[ 1 - \frac{F_{\text{CO}_2^{\text{out}}}}{F_{\text{CO}_2^{\text{in}}}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

onde  $F_{\text{CO}_2^{\text{in}}}$  é a vazão molar de entrada do CO<sub>2</sub> e  $F_{\text{CO}_2^{\text{out}}}$  é a vazão molar de saída do CO<sub>2</sub>.

$$\text{Seletividade a CH}_3\text{OH} (\%) = \left[ \frac{F_{\text{CH}_3\text{OH}^{\text{out}}}}{F_{\text{CO}_2^{\text{in}}} - F_{\text{CO}_2^{\text{out}}}} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

onde  $F_{\text{CO}_2^{\text{out}}}$  é a vazão molar de saída do metanol.

$$\text{Rendimento de CH}_3\text{OH} (\%) = \left[ \frac{F_{\text{CH}_3\text{OH}^{\text{out}}}}{F_{\text{CO}_2^{\text{in}}}} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

Mbatha *et al.* (2021) fez um levantamento de estudos sobre a reação de hidrogenação direta do CO<sub>2</sub> a metanol, com o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nos estudos, esse material apresentou conversão de CO<sub>2</sub> menor que 40% e seletividade a metanol menor que 90% em temperaturas entre 200-300 °C e pressão entre 30-80 bar, empregando-se uma proporção molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3/1.

Ao longo dos anos, muitos catalisadores foram estudados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. Alguns tem se mostrado promissores, tais como os catalisadores de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>, Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, esses materiais resultam em uma baixa conversão de CO<sub>2</sub> (MBATHA *et al.*, 2021).

Com o objetivo de evitar a aglomeração de partículas e driblar a desativação dos catalisadores em altas temperaturas, catalisadores bimetálicos tem sido investigados, como Ni–Ga, Cu–Co, Pd–Zn, Pd–Ga, In–Pd, Co–Ga, Pd–Zn/TiO<sub>2</sub>, Pd–Cu/SiO<sub>2</sub>, (SHARAFUTDINOV, 2013; SUN *et al.*, 2015; LI e TSANG, 2018; LIU *et al.*, 2019; LI e GUO, 2020). No trabalho de Bahruji *et al.* (2018), o catalisador de Pd–Zn /TiO<sub>2</sub> atingiu uma conversão de 10% de CO<sub>2</sub> e uma seletividade de 40% para o metanol, operando em uma pressão de 20 bar a 250 °C.

Alguns resultados relatados na literatura são apresentados na Tabela 3.1. O catalisador de Pt/film/ $\text{In}_2\text{O}_3$ , à temperatura de 30 °C e pressão de 1 bar, levou a uma conversão de  $\text{CO}_2$  de 37% e uma seletividade a metanol de 62,6% (MEN *et al.*, 2019). Já o catalisador de Cu/ $\text{ZnO}$  resultou em uma conversão de  $\text{CO}_2$  de 29,2% e uma seletividade a metanol de 83,6% em temperatura de 250 °C e pressão de 30 bar (LI *et al.*, 2018). O catalisador de Cu/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  também apresentou uma conversão de 29% em uma temperatura de 230 °C e pressão de 90 bar. À mesma temperatura, sob pressão de 50 bar, observou-se uma queda na conversão de  $\text{CO}_2$ , que foi de apenas 20%. A seletividade a metanol também foi afetada pela pressão. A 90 bar, a seletividade foi de 89,7%, enquanto a 50 bar foi de 69,3% (GAO *et al.*, 2015). Jadhav *et al.* (2014) ao estudar o catalisador cobre-zinco-alumina operando em um reator de membrana, obteve uma conversão de 27% em temperatura de 250 °C e pressão de 50 bar, porém resultou em uma seletividade baixa para o metanol, de apenas 28% (JADHAV *et al.*, 2014). Já o catalisador de Pd/ $\text{SiO}_2$  em uma temperatura de 250 °C e 50 bar apresentou uma conversão de 0,05%, porém atingiu uma seletividade de 100% para o metanol (FUJITANI *et al.*, 1995).

Outros catalisadores tiveram bons desempenhos em relação à seletividade a metanol e conversão de  $\text{CO}_2$ . O catalisador de CuO/ $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  a 240 °C e ~1 bar teve conversão de 20% e seletividade de 90% (ALLAM *et al.*, 2019). O catalisador de Pd/ $\text{In}_2\text{O}_3$  resultou em uma seletividade de ~70% e conversão maior que 20%, em uma temperatura de 300 °C e 50 bar (ABUELGASIM *et al.*, 2021). Outro catalisador que apresentou uma conversão de 20,3% e seletividade de 63,2% foi o de Cu/ $\text{ZnO}$ , a 250 °C e 28 bar (REN *et al.*, 2019).

Os estudos realizados por Ren *et al.* (2019) e Li *et al.* (2018) mostram diferentes resultados para o catalisador de Cu/ $\text{ZnO}$ . É interessante notar que no estudo de Ren *et al.* (2019) a conversão e a seletividade são menores do que as observadas no estudo de Li *et al.* (2018). Apesar da pequena variação de pressão entre os dois trabalhos, o que diferencia os dois casos é o método de produção do catalisador. O primeiro foi sintetizado por coprecipitação e o segundo foi produzido por moagem em fase sólida. Esse fato sugere que o processo de produção do catalisador influencia na seletividade a metanol e na conversão de  $\text{CO}_2$ .

Tabela 3.1 - Dados de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>3</sub>OH da hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre diferentes catalisadores.

Catalisador	Temperatura [°C]	Pressão [bar]	Conversão de CO <sub>2</sub> [%]	Seletividade a CH <sub>3</sub> OH [%]	Referência
Pt/film/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	1	37,0	62,6	Men <i>et al.</i> (2019)
Cu/ZnO (moagem em fase sólida)	250	30	29,2	83,6	Li <i>et al.</i> (2018)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	90	29,9	89,7	Gao <i>et al.</i> (2015)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	50	20,2	69,3	Gao <i>et al.</i> (2015)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	50	27,0	28,0	Jadhav <i>et al.</i> (2014)
Pd/SiO <sub>2</sub>	250	50	0,05	100,0	Fujitani <i>et al.</i> (1995)
CuO/ZnO/CeO <sub>2</sub>	240	1	20,0	90,0	Allam <i>et al.</i> (2019)
Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	50	>20,0	~70,0	Abuelgasim <i>et al.</i> (2021)
Cu/ZnO (coprecipitação)	250	28	20,3	63,2	Ren <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Compilação do autor.

Comparando-se os resultados obtidos por Men *et al.* (2019) e Allam *et al.* (2019), nota-se que, em ambos os casos, a reação ocorreu em pressão atmosférica (1 bar). O mais interessante de notar é a baixa temperatura de operação do catalisador de Pt/film/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MEN *et al.*, 2019), que foi de 30 °C. Nestas condições, obteve-se uma seletividade a metanol e uma conversão de CO<sub>2</sub> muito maiores do que as do clássico catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém o reator usado por Men *et al.* (2019) foi um reator de plasma de descarga de barreira dielétrica. Esse fato reforça a importância de pesquisas sobre novos modelos de reatores. No tópico 3.2.2.3 são apresentados os diferentes tipos de reatores empregados na produção de metanol via hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

Apesar dos avanços alcançados, ainda se buscam catalisadores com alta atividade e alta seletividade a metanol em condições brandas de operação, o que pode impactar nos custos do processo da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. Um exemplo é o catalisador de Ni-Ga que pode operar em pressão atmosférica. Estudos mostraram que o catalisador de Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> possui alta atividade para conversão de CO<sub>2</sub> e alta seletividade a metanol operando em pressão ambiente (STUDT *et al.*, 2014). Além disso, desenvolver catalisadores com alta atividade em baixas temperaturas pode ser favorável não apenas à produção de metanol como também para o acoplamento dos componentes ativos para a captura de CO<sub>2</sub>, o que

possibilitaria a operação integrada de captura e conversão de CO<sub>2</sub>. Essa é uma perspectiva para o futuro da indústria de produção de metanol, que pode simplificar o processo do ciclo de CO<sub>2</sub> e reduzir o consumo de energia. Para isso, novos catalisadores precisarão ser desenvolvidos. Apesar das pesquisas estarem em estágio inicial, esse tipo de tecnologia possui um potencial atraente para o futuro (ZHANG *et al.*, 2021).

Em paralelo, também se busca desenvolver catalisadores multifuncionais para a síntese de produtos de alto valor agregado a partir do metanol oriundo do CO<sub>2</sub> ou a partir do próprio CO<sub>2</sub>. Isso permitirá o acoplamento de diferentes unidades de conversão (para diversos produtos) ao processo, além de uma unidade de captura de carbono.

Com base na discussão acima, pode-se analisar quatro aspectos dos catalisadores: o progresso na investigação de sítios ativos para a síntese de metanol, a elaboração de novos catalisadores, o estudo de novas rotas e o desenvolvimento de novas tecnologias para a preparação de catalisadores (ZHANG *et al.*, 2021).

Com o intuito de se entender melhor os princípios que governam o projeto de catalisadores de alto desempenho e com múltiplos componentes ativos, se faz necessário explorar as interações entre os diferentes componentes de um catalisador, como os metais ativos e os seus suportes (ZHANG *et al.*, 2019).

Em relação aos sítios ativos, sabe-se que o principal empecilho é que a complexidade dos catalisadores dificulta a caracterização de seus sítios ativos. Lunkenbein *et al.* (2015), verificou que durante a ativação reductiva do Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre a formação de camadas metaestáveis de ZnO, semelhantes ao grafite. O entendimento dessa camada metaestável pode ajudar a compreender o efeito sinérgico entre os componentes desse catalisador e, com base neste conhecimento, pode ser possível propor melhorias.

Também foi demonstrado que a química organometálica de superfície pode ser utilizada para adaptar componentes ativos e suportes de óxido. O vínculo entre a estrutura dos catalisadores e suas atividades tem sido investigado.

Já para os estudos do efeito do suporte em catalisadores à base de Cu, é fundamental compreender a diferença entre suportes óxidos com e sem vacâncias de oxigênio. A caracterização de catalisadores suportados tem mostrado que as vacâncias de oxigênio são sítios ativos para a síntese de metanol (MARTIN *et al.*, 2016). Ademais, faz-se importante a identificação da estrutura exata e a composição dos sítios ativos, avaliados nas condições da reação. Em catalisadores à base de Cu, o suporte dispersa a fase ativa do catalisador, como mencionado anteriormente, e além disso pode ter um papel importante na construção de sítios ativos interfaciais, capazes de ativar o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>.

Desenvolver novos catalisadores é tão importante quanto entender as estruturas que compõem o catalisador. Diversos catalisadores de óxidos metálicos têm se mostrado promissores, como é o caso dos óxidos à base de índio e zircônio ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ), pois eles demonstram excelente desempenho catalítico para a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  ao apresentarem alta atividade e estabilidade (WANG *et al.*, 2020). Também foi estudada a aplicação de Pd para melhorar o desempenho de catalisadores à base de índio. O Pd pode substituir átomos de índio no sítio ativo e formar aglomerados de poucos átomos, que propiciam a ativação do hidrogênio (FREI *et al.*, 2019).

Com o intuito de aprimorar o processo, as pesquisas também tem se direcionado à captura e conversão do  $\text{CO}_2$  a metanol e outros produtos químicos *in situ* (WANG *et al.*, 2018a; YE *et al.*, 2019). Tem sido desenvolvidos catalisadores bifuncionais que podem transformar  $\text{CO}_2$  em gasolina, olefinas e compostos aromáticos. Gao *et al.* (2017) estudou um catalisador de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com alta seletividade (~79%) para gasolina. A transformação direta de  $\text{CO}_2$  em hidrocarbonetos de alto valor agregado também é importante para estimular o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais que podem levar a sínteses químicas complexas. Os catalisadores multifuncionais tornam a operação mais simples e com baixo consumo de energia, o que é desejável do ponto de vista industrial. Ainda há uma grande carência de estudos sobre os caminhos de reação, as espécies intermediárias e o efeito sinérgico entre os vários componentes do catalisador. Assim, pesquisas futuras devem envolver a elaboração e o entendimento mais aprofundado de catalisadores multifuncionais (ZHANG *et al.*, 2019).

Finalmente, em relação ao desenvolvimento de novas tecnologias voltadas à preparação de catalisadores, a impressão em 3D tem ganhado muito espaço nos últimos anos. Ela apresenta vantagens na modificação de superfícies catalíticas (JUNGST *et al.*, 2016). Com a impressão em 3D é possível fornecer um modo econômico e prático de produzir estruturas 3D com padrões bem projetados. No futuro, a impressão 3D será amplamente utilizada para preparar catalisadores com componentes ativos altamente dispersos e estrutura controlável, ajudará a reduzir custos com operação e terá um papel importante na integração de todo o processo para a fabricação de catalisadores industriais (ZHOU e LIU, 2017).

Outro tipo de tecnologia que também está ganhando espaço na preparação de catalisadores é a tecnologia de plasma. O plasma pode ser eficiente para a redução, oxidação, revestimento e tratamento de superfícies. Em comparação com o tratamento térmico convencional, empregado usualmente na preparação de catalisadores, o plasma pode influenciar na nucleação e no crescimento de cristais. A sua vantagem é que ele pode ser

operado em temperatura ambiente e possibilita a preparação de suportes com materiais sensíveis ao calor. De acordo com estudos prévios, catalisadores de metais de transição confeccionados pela tecnologia de plasma tiveram sua atividade aperfeiçoada em baixa temperatura (YAN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2018b).

Com a tecnologia de plasma é possível controlar as propriedades hidrófilicas e hidrofóbicas e otimizar ainda mais o desempenho de um catalisador (ZHANG *et al.*, 2017b). Por exemplo, na reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol, a água produzida pode intensificar a sinterização de partículas metálicas ao ocupar os sítios ativos por adsorção competitiva. Um modo de contornar esse problema é utilizar a tecnologia de plasma para produzir suportes de carbono hidrofóbicos (FURIMSKY, 2020). Assim, a tecnologia de plasma, pouco explorada até o momento, poderá ter uma função importante no futuro da preparação de catalisadores e na conversão de CO<sub>2</sub>.

Outro tipo de tecnologia que está se difundindo é a tecnologia de deposição de camada atômica (ALD - *Atomic Layer Deposition*) (GEORGE, 2010). Com ela é possível produzir catalisadores com alta precisão atômica e de forma muito controlável. As principais pesquisas com ALD tem focado em nanomaterias para capturar e converter CO<sub>2</sub> (CHEN *et al.*, 2019). Por ser capaz de realizar a deposição de camada atômica em baixas temperaturas, pode-se evitar que ocorra a agregação de partículas nos catalisadores, evidenciada quando os materiais são preparados em alta temperatura. Assim, a ALD poderá ser um nicho importante de pesquisa no futuro para a evolução dos catalisadores (ZHANG *et al.*, 2019).

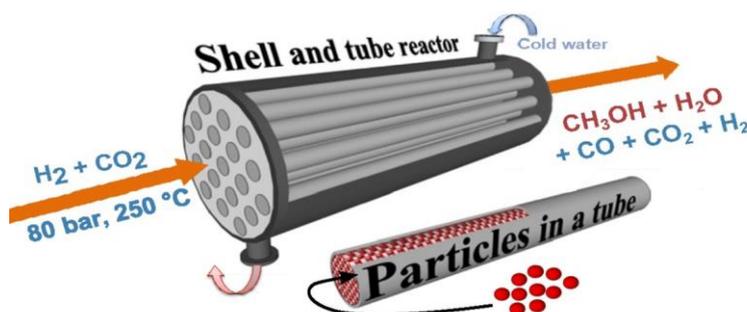
Além dos pontos citados anteriormente, no futuro, as colaborações entre pesquisadores, engenheiros e formuladores de políticas poderão ser necessárias para vencer os obstáculos em direção à comercialização de catalisadores mais efetivos na transformação do CO<sub>2</sub> e na produção de metanol.

### 3.2.2.3 Tipos de reatores

Para o projeto de reatores alguns princípios são fundamentais para a síntese do metanol, como extração eficiente de calor e alta conversão em uma única passagem, redução da queda de pressão, flexibilidade e economia (CHEN e YANG, 2021; LANGE, 2001). Por se tratar de uma reação exotérmica, é preciso que haja uma troca de calor efetiva no reator, impactando em fatores de segurança, aumento do rendimento e da seletividade e ainda na redução da quantidade de trocadores de calor usados no processo.

Os reatores mais comuns para produzir metanol são os de leito fixo quase isotérmicos. Na Figura 3.8 encontra-se uma representação de um reator de leito fixo. O uso de reatores de leito empacotado já foi explorado e se observou que eles possuem uma recuperação de calor pouco eficaz, principalmente em reações que são muito exotérmicas ou que necessitam de uma maior taxa de transferência de calor. Assim, os reatores de leito empacotado apresentam desvantagem para a síntese de metanol, que é um processo exotérmico e exige um controle eficiente de temperatura. Por isso, pode ser vantajoso utilizar diferentes reatores, além do reator de leito fixo. Outros tipos de tecnologias também já foram estudados, como os reatores de membrana, porém eles possuem um alto valor de implementação. Alguns reatores mais modernos, como micro reatores e reatores de plasma dielétrico não térmico, apresentam uma alta taxa de transferência de calor, porém ainda não estão disponíveis em escala comercial (MBATHA *et al.*, 2021).

Figura 3.8 – Representação de um reator de leito fixo empregado em reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol.



Fonte: Adaptado de Arab *et al.* (2014).

Para uma troca de calor efetiva, o reator em larga escala pode apresentar dois estágios. O primeiro é uma área de resfriamento em que se utiliza água para resfriar o reator e gerar vapor de baixa, média ou alta pressão, entre 36-46 bar. O segundo estágio é uma área de resfriamento com gás em que o produto que deixa o reator é utilizado para aquecer a corrente de alimentação fresca (BOZZANO e MANENTI, 2016; MIRVAKILI *et al.*, 2019; ZHENG e LI, 2019; CUI e KÆR, 2020). Nesta configuração, pode haver reciclo dos reagentes não-convertidos, o que pode levar a um aumento da conversão total.

Mirvakili *et al.* (2019) sugeriram uma configuração alternativa, na qual os dois estágios citados anteriormente são substituídos por uma única unidade de troca de calor em um reator sem reciclo. Uma desvantagem deste sistema é que o aumento da conversão por passagem única de reagentes pode ser limitado pelo equilíbrio da reação, que desempenha um papel crítico no projeto do reator (BOS e BRILMAN, 2015). Além disso, o fluxo de gás

pode se distribuir de forma heterogênea dentro do reator, contribuindo para uma temperatura não uniforme e podendo resultar na condensação do gás no interior do reator e na redução da conversão por passagem única (BOS e BRILMAN, 2015; MIRVAKILI *et al.*, 2018; RAHMATMAND, 2019).

Em reatores com conversão por passagem única, Leonzio e Foscolo (2020) avaliaram os parâmetros de coeficiente global de troca de calor, pressão, temperatura e fluxo de calor específico. Eles concluíram que, ao elevar a temperatura da reação, a conversão de carbono diminui no reator. Vários estudos na literatura buscam atingir melhores resultados de conversão por passagem única, porém ainda não conseguem alcançar a conversão de passagem única completa (MBATHA *et al.*, 2021).

Outro fator importante a ser avaliado é a queda de pressão dentro do reator, ela é predominante em reatores de larga escala (DIETERICH *et al.*, 2020). Como solução para se reduzir a queda de pressão no interior do reator, alguns projetos sugerem o uso de leito fluidizado e fluxo radial. No reator com fluxo radial pode-se modificar a sua configuração para que o fluxo siga um movimento radial, o que pode ser vantajoso em relação a outros tipos de reatores pois o formato radial do fluxo permite uma menor queda de pressão.

Um reator cilíndrico de fluxo radial foi estudado por Parvasi e Mohammad Jokar (2019) para a síntese de metanol. Eles concluíram que esse reator pode oferecer uma maior área de seção transversal em comparação com os reatores convencionais tubulares, de leito empacotado e de fluxo axial e, por conseguinte, diminuir a queda de pressão.

Outro fator importante dos reatores é a flexibilidade. Ela se refere aos aspectos de escalabilidade, capacidade de carga parcial ou operação periódica. A flexibilidade do reator é importante pois pode influenciar na economia da planta de metanol, assim como no projeto e no tamanho do reator (DRY, 1988; HUESMAN, 2020; CHEN e YANG, 2021). Diversos trabalhos citam o uso de hidrogênio verde, proveniente da eletrólise da água, como matéria prima para a síntese de metanol, que depende do fornecimento intermitente de energia renovável. Isso significa que os reatores podem iniciar e desligar com uma alta frequência. Portanto, eles devem ter uma flexibilidade para atender às diversas condições de entrada, como razão molar de reagentes, taxa de alimentação, temperatura, etc., ao mesmo tempo em que tentam preservar o catalisador de sofrer desativação e ainda garantir uma produção econômica (MBATHA *et al.*, 2021).

Um dos catalisadores mais estudados para produzir metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> é o catalisador de cobre-zinco-alumina. Ao analisar os tipos de reatores que utilizam esse catalisador, os de leito fixo foram os mais encontrados na literatura, operados em uma

faixa de temperatura de 200-250 °C e pressão entre 1-50 bar. Alguns resultados relatados na literatura foram compilados na Tabela 3.2.

Dentre os dados apresentados na Tabela 3.2, o reator de leito fixo estudado por Godini *et al.* (2020) foi o que resultou em um maior rendimento de metanol, de 21%, operando a 200 °C e 10 bar, com uma proporção de 9:1 de hidrogênio e carbono. É interessante notar que, no mesmo estudo de Godini *et al.* (2020), ao manter as condições de temperatura e pressão, mas diminuir a proporção de hidrogênio e carbono para 3:1, houve uma drástica diminuição no rendimento de metanol, caindo para 9%. O mesmo comportamento foi observado para a conversão de CO<sub>2</sub>, que caiu praticamente à metade. Ao utilizar um reator de fluxo, Fujitani *et al.* (1993) obteve um rendimento de metanol de 9,5% na temperatura de 250 °C e pressão de 50 bar, na proporção de 3:1 de hidrogênio e carbono. Esse resultado é muito semelhante ao de Godini *et al.* (2020) que operou em uma temperatura 50 °C menor que Fujitani *et al.* (1993), pressão de 10 bar e na mesma proporção de 3:1 de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Esse fato sugere que possivelmente os reatores de leito fixo tenham uma certa vantagem em comparação com outros tipos de reatores.

Já o estudo de Allam *et al.* (2019) mostrou que é possível obter um rendimento razoável de metanol em um reator de leito fixo operado em pressão atmosférica, o que reduziria os gastos com pressão do processo. Por outro lado, Allam *et al.* (2019) utilizaram a proporção de 9:1 de hidrogênio e carbono, o que aumentaria os custos com hidrogênio.

Tabela 3.2 - Dados de conversão de CO<sub>2</sub> e rendimento de CH<sub>3</sub>OH da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol sobre o catalisador de cobre-zinco-alumina.

<b>Tipo de Reator</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Pressão [bar]</b>	<b>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></b>	<b>Conversão de CO<sub>2</sub> [%]</b>	<b>Rendimento de CH<sub>3</sub>OH [%]</b>	<b>Referência</b>
Reator de leito fixo	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	10	9:1	31,1	21,1	Godini <i>et al.</i> (2020)
Reator de leito fixo	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	1	9:1	14,0	12,0	Allam <i>et al.</i> (2019)
Reator de fluxo	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	50	3:1	19,7	9,5	Fujitani <i>et al.</i> (1993)
Reator de leito fixo	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	10	3:1	15,4	9,3	Godini <i>et al.</i> (2020)
Reator de leito fixo	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	7	9:1	13,0	2,7	Lo e Wu (2019)

Fonte: Compilação do autor.

Outros catalisadores também foram empregados em diferentes modelos de reatores. Alguns dados foram compilados na Tabela 3.3. Entre os sistemas investigados, o reator de

leito fixo foi predominante nas pesquisas e foi o que levou aos melhores resultados. Um reator que obteve um rendimento de metanol muito próximo ao dos reatores de leito fixo foi o reator de plasma de descarga de barreira dielétrica, estudado por Men *et al.* (2019), usando-se Pt/film/ $\text{In}_2\text{O}_3$ , a 30 °C e pressão atmosférica. O que chama atenção nesse modelo de reator são os altos valores de conversão de  $\text{CO}_2$  e rendimento de metanol de 37% e 23%, respectivamente. Tais resultados mostram a importância do estudo de novos modelos de reatores e catalisadores que possam operar em temperaturas e pressões mais brandas sem afetar o desempenho do catalisador na reação.

Em reatores de leito fixo, empregando-se um catalisador de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ , Gao *et al.* (2015) obtiveram um rendimento de metanol de ~27% operando a 90 bar. Uma redução de pressão para 50 bar resultou em 14% de rendimento de metanol. Os estudos de Gao *et al.* (2015) mostram claramente como a pressão pode afetar o rendimento da reação e consequentemente o custo de produção. Entretanto, é importante ressaltar novamente que, além da pressão, outras variáveis também impactam na produção de metanol, como as propriedades do catalisador. Allam *et al.* (2019) obtiveram um rendimento de metanol de 18% em pressão atmosférica em um reator de leito fixo, utilizando-se um catalisador de cobre-zinco com óxido de cério.

Tabela 3.3 - Dados de conversão de  $\text{CO}_2$  e rendimento de  $\text{CH}_3\text{OH}$  da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol em diferentes reatores.

<b>Tipo de Reator</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Pressão [bar]</b>	<b>Conversão de <math>\text{CO}_2</math> [%]</b>	<b>Rendimento de <math>\text{CH}_3\text{OH}</math> [%]</b>	<b>Referência</b>
Reator de leito fixo	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	230	90	29,9	26,8	Gao <i>et al.</i> (2015)
Reator tubular de leito fixo	$\text{Cu}/\text{ZnO}$	250	30	29,2	24,4	Li <i>et al.</i> (2018)
Reator de plasma de descarga de barreira dielétrica	$\text{Pt}/\text{film}/\text{In}_2\text{O}_3$	30	1	37,0	23,2	Men <i>et al.</i> (2019)
Reator de leito fixo	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2$	240	1	20,0	18,0	Allam <i>et al.</i> (2019)
Reator de leito fixo	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	230	50	20,2	14,0	Gao <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Compilação do autor.

Li *et al.* (2018) investigaram um reator de leito fixo com um catalisador de cobre-zinco. Eles operaram o reator na temperatura de 250 °C, pressão de 30 bar e obtiveram um rendimento de metanol de 24,4% e conversão de CO<sub>2</sub> de 29,2%. Estes resultados foram superiores aos observados para catalisadores de cobre-zinco-alumina operando em condições semelhantes no mesmo tipo de reator (LI *et al.*, 2018; ALLAM *et al.*, 2019).

Os estudos da literatura deixam evidente que o tipo de reator, catalisador e condições operacionais possuem um papel fundamental nos indicadores de sucesso da reação de hidrogenação para sintetizar metanol. Portanto, esses fatores também interferem no aumento de escala da produção de metanol via hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> e podem impactar na viabilidade econômica do processo.

Alguns avanços em pesquisa permitem identificar novos caminhos no quesito de condições operacionais e reatores para que se possa explorar o uso do metanol renovável. Com o intuito de reduzir a temperatura de operação no reator, Kiatphuengporn *et al.* (2017) introduziram um campo magnético no reator de leito fixo que foi capaz de reduzir a temperatura operacional para 57,7 °C com um catalisador de Fe/Cu/MCM-41. O MCM-41 é um suporte de sílica mesoporosa. O seu nome significa Composição Móvel da Matéria (do inglês, *Mobil Composition of Matter* - MCM). Ele pode ser uma boa escolha como suporte para catalisador pois aumenta a probabilidade da reação de superfície. O estudo demonstrou a redução da energia de ativação aparente ao utilizar o campo magnético e, assim, foi favorecida a adsorção do CO<sub>2</sub> na superfície do catalisador magnetizado. Outro estudo, realizado por Donphai *et al.* (2016), alcançou um resultado semelhante ao introduzir um campo magnético em um reator com um catalisador de Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> e, deste modo, promoveu uma maior conversão de CO<sub>2</sub> em uma menor temperatura de operação. Nesses estudos observou-se que a orientação do campo magnético teve uma maior influência na atividade catalítica que a intensidade do campo. Porém, o efeito do campo magnético só é possível em catalisadores com propriedades magnéticas inerentes, como Fe e Cu.

Kim *et al.* (2021) estudaram um processo que utiliza energia solar para produzir metanol a partir de CO<sub>2</sub> e água. No sistema, a energia solar é concentrada em um reator termoquímico que transforma CO<sub>2</sub> em CO e, em seguida, utiliza a reação de deslocamento gás-água (WGS) para produzir o gás de síntese (mistura de H<sub>2</sub> e CO) que, por sua vez, alimenta um reator de produção de metanol. O sistema é composto por um reator termoquímico que é um motor de calor químico solar que possibilita a divisão termoquímica do dióxido de carbono através do processo cíclico do ferro (FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) em uma temperatura ultra alta. Tal inovação seria um modo de driblar o obstáculo da necessidade de hidrogênio

verde para a produção de metanol proveniente do CO<sub>2</sub>, porém o custo da tecnologia ainda faz com que o preço do metanol esteja acima do seu atual valor de mercado.

Um outro tipo de reator que vem sendo estudado é o reator de condensação regenerativa. Ele possibilita que ocorra a condensação do metanol in situ, ao mesmo tempo em que regenera a atividade do catalisador ao utilizar um solvente específico, o que possibilita a redução de custos. Assim, pode-se ter uma separação mais fácil do produto (MBATHA *et al.*, 2021).

Em relação ao projeto de reatores, ainda são necessários esforços para uma melhor compreensão dos fundamentos de termodinâmica, transferência de massa e calor, balanço de energia do gás de resfriamento, etc. Para que assim seja possível detalhar métodos e análises que sejam baseados em modelos dinâmicos que representem o processo de conversão de energia em metanol. Nesse aspecto, o uso de esforços computacionais e ferramentas avançadas, como plataformas de modelagem de CFD (do inglês, *Computational Fluid Dynamics*), podem auxiliar na otimização do projeto de reatores para obter uma eficiente remoção de calor e maior conversão de passagem única (KALZ *et al.*, 2017; FISCHER e FREUND, 2020; HUESMAN, 2020).

#### 3.2.2.4 Produção de hidrogênio

A produção do hidrogênio tem um impacto muito significativo na fabricação de metanol a partir do CO<sub>2</sub>. Espera-se que, no futuro, com a necessidade crescente de fontes renováveis de energia, o hidrogênio seja o protagonista na matriz energética global. Conseqüentemente, seu desenvolvimento contribuirá para o consumo de CO<sub>2</sub> e impulsionará a cadeia econômica do metanol renovável.

O hidrogênio pode ser classificado de acordo com a sua origem. O hidrogênio verde pode ser produzido através da eletrólise da água ou pode ser proveniente de biocombustíveis como o biogás (YU; CRISTIANO e WEISS, 2010). Neste processo empregam-se fontes renováveis de energia, por exemplo solar, eólica ou hidrelétrica. A produção do hidrogênio verde resulta em baixa ou nenhuma emissão de carbono. Já o hidrogênio azul é produzido a partir de combustíveis fósseis, mas gera emissões de CO<sub>2</sub> reduzidas devido ao uso de tecnologias de captura e armazenamento de carbono.

Bhandari e Trudewind (2014) citam que a eletrólise resultante da eletricidade provinda de energia hidrelétrica ou eólica é uma das melhores tecnologias para obter o hidrogênio

verde. Entretanto, atualmente, o hidrogênio verde ainda é uma solução mais cara que o hidrogênio de origem fóssil (YU *et al.*, 2021).

O hidrogênio gerado a partir da eletrólise da água necessita de um grande consumo de energia, o que encarece o processo. Espera-se que até 2030 a produção se torne competitiva em termos de custos com o processo de produção de hidrogênio a partir da reforma de gás natural (HOU *et al.*, 2019; IHS MARKIT, 2023).

As tecnologias mais comuns para a eletrólise da água, também conhecidas como células de eletrólise, são de três tipos: células de eletrólise alcalina (do inglês, *Alkaline Electrolysis Cells* - AEC), células de eletrólise de óxido sólido (do inglês, *Solid Oxide Electrolysis Cells* - SOEC) e células de eletrólise de membrana de troca de prótons (do inglês, *Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells* - PEMEC). Entre elas, a SOEC é a que produz hidrogênio com maior eficiência e se destaca como uma tecnologia promissora devido à sua alta capacidade de conversão de energia (IM-ORB *et al.*, 2018; MEHMETI *et al.*, 2018; NICITA *et al.*, 2020).

Apesar de haver métodos bem estabelecidos para produzir hidrogênio, novas tecnologias de produção do hidrogênio verde ainda estão em amadurecimento. Elas incluem a gaseificação e pirólise de biomassa, gaseificação de biomassa em água supercrítica e decomposição termoquímica de água (ZHAO *et al.*, 2018).

Sistemas biológicos, como os biodigestores, também são uma alternativa interessante. Contudo, ainda precisam de mais desenvolvimento para aumentar o seu rendimento (RODRIGUES, 2013; NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017). Também há um grande potencial no uso de etanol para produzir hidrogênio, a partir da reforma a vapor, visto que ele é uma fonte renovável e com grande disponibilidade (CHEN *et al.*, 2017), especialmente nos EUA e no Brasil.

Uma nova forma de produção de hidrogênio foi relatada recentemente por Yu *et al.* (2021), nomeada pelos autores de *aqua hydrogen*. *Aqua* se refere à mistura das cores verde e azul, usadas para rotular o hidrogênio. Nesse caso, utiliza-se uma nova tecnologia para produzir o hidrogênio a partir de fontes fósseis, como o hidrogênio azul, mas ela não gera emissão de CO<sub>2</sub>, como o hidrogênio verde. Neste processo, o hidrogênio pode ser removido de areias betuminosas e campos de petróleo. As areias betuminosas compõem um tipo semissólido de petróleo cru, mais pesado e com menor valor de mercado, conhecido como betume natural. Essa nova tecnologia foi desenvolvida no Canadá e está sendo comercializada pela *Proton Technologies Canada Inc.* Ela opera com um custo muito baixo, além de não emitir CO<sub>2</sub> (YU *et al.*, 2021).

Para produzir o hidrogênio *aqua*, é preciso injetar oxigênio em reservatórios de areias betuminosas no subsolo ou em reservatórios de petróleo pesado. Com a injeção de oxigênio, ocorrem reações químicas de oxidação, nas quais as moléculas de óleo pesado e água começam a se dividir, liberando o gás hidrogênio puro e óxidos de carbono. Estas reações são espontâneas e exotérmicas. Devido à liberação espontânea de calor, a temperatura no subsolo pode passar dos 350 °C. Sob essas condições, as moléculas de óleo pesado e água começam a se quebrar e formar o hidrogênio. Embora a temperatura seja alta, ainda é possível controlar as reações devido a alguns fatores, como a profundidade dos reservatórios, a existência de água e o gradiente local de temperatura. O hidrogênio formado é extraído e, nessa etapa, os óxidos de carbono gerados são mantidos no subsolo, obtendo-se um gás com elevada pureza e sem emissão de carbono. Assim, o hidrogênio *aqua*, proveniente dos recursos de petróleo, apresenta-se como uma alternativa econômica e com emissão zero de carbono, que possibilita um maior aproveitamento de energia de reservatórios fósseis (YU *et al.*, 2021).

#### **4 ASPECTOS TÉCNICO-ECONÔMICOS DA SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DO CO<sub>2</sub>**

De acordo com Zain e Mohamed (2018), a produção industrial de metanol a partir da hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> depende da competitividade deste processo em relação ao processo de produção atual, que utiliza gás de síntese oriundo da reforma de gás natural. O valor atual de mercado do metanol é de US\$0,4-0,6/kg (METHANEX, 2023). Para ser competitivo, o processo de conversão do CO<sub>2</sub> a metanol precisa ser altamente eficiente e ter um baixo custo de capital. Uma análise técnico-econômica pode prover uma estimativa do custo e da configuração do processo.

Em termos de viabilidade técnica, a síntese catalítica de metanol proveniente do CO<sub>2</sub> possui uma base teórica bem consolidada. Já foram investigadas sistematicamente as condições de reação, como temperatura, pressão, proporção do gás de alimentação, etc, assim como catalisadores com diferentes metais, como Cu, Zn, Ag, Cr e Pd (KATTEL *et al.*, 2018; DANG *et al.*, 2019; DIN *et al.*, 2019). Os catalisadores à base de Cu mostraram alta seletividade e atividade (NOH *et al.*, 2019). Por ser exotérmica, a reação é termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas. Pressões altas também promovem a formação do metanol. Logo, os reatores devem ser capazes de trabalhar em faixas de temperaturas moderadas e em alta pressão. É muito importante que haja uma metodologia eficiente para a remoção de calor liberado no reator, assim como também é importante haver

uma unidade de reciclo que leve as matérias-primas que não reagiram de volta à corrente de alimentação do reator (ZHANG *et al.*, 2021). Deve-se também aproveitar o calor proveniente do reator para o pré-aquecimento das correntes de entrada e/ou para a separação do metanol da corrente de saída (BOWKER, 2019).

Já foi provada a viabilidade técnica de produzir metanol renovável em larga escala a partir do CO<sub>2</sub>, é o caso da planta de metanol em Reykjavik, na Islândia. Essa planta industrial tem capacidade de produção de 4 mil toneladas de metanol/ano (TOUNTAS *et al.*, 2019).

Outro fator tão importante quanto a viabilidade técnica é a viabilidade econômica da planta. Uma avaliação técnico-econômica é útil para guiar a tomada de decisão sobre investimentos em pesquisa e desenvolvimento, construção de usinas de captura de carbono, etc.

As unidades que compõem uma planta de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol possuem processos industriais maduros, tais como o reator termoquímico, o sistema de separação de CO<sub>2</sub> e o sistema de purificação de metanol. Isso possibilita que análises econômicas sejam realizadas em softwares de simulação como o Aspen Plus e CHEMCAD (ZHANG *et al.*, 2021).

Em diversos estudos da literatura foram realizadas análises econômicas da produção de metanol utilizando o catalisador de cobre-zinco-alumina em reator de leito fixo. Os estudos analisaram diversos parâmetros financeiros (ZHANG *et al.*, 2017a). Nessas análises, alguns fatores relacionados à produção do metanol se destacaram como grandes influenciadores na viabilidade econômica do processo, são eles: o preço da eletricidade, o custo do H<sub>2</sub> produzido, o custo do CO<sub>2</sub> capturado, o rendimento do metanol e o preço do metanol. Dentre esses, os fatores que mais se destacaram foram o custo do hidrogênio e o preço de venda do metanol (ZHANG *et al.*, 2021). A maioria dos estudos avaliou um cenário com vida útil do projeto entre 20-30 anos e demonstrou que a produção de metanol por hidrogenação do CO<sub>2</sub> é inviável economicamente pois a planta não teria retornos financeiros para pagar o seu próprio investimento. Para que isso aconteça é necessário, por exemplo, que o preço de venda do metanol renovável esteja muito acima do preço atual do mercado, ou então que o preço do hidrogênio verde seja próximo do preço do H<sub>2</sub> proveniente de fontes fósseis. Segundo o estudo de Pérez-Fortes *et al.* (2016), do ponto de vista econômico, a produção de metanol renovável proveniente do CO<sub>2</sub> pode se tornar viável caso o preço do metanol no mercado aumente cerca de 2 vezes ou os custos de aquisição do hidrogênio verde diminuam em torno de 2,5 vezes.

O preço do H<sub>2</sub> proveniente da reforma a vapor do metano tem o valor aproximado de US\$1,59/kg, já o H<sub>2</sub> do carvão e usinas de gás natural varia entre US\$1-3/kg (ROY *et al.*, 2018; ESPOSITO, 2017). De acordo com a SG H<sub>2</sub> Energy Global Corp. (2023), empresa global de produção de hidrogênio renovável, atualmente o preço do hidrogênio verde proveniente da eletrólise da água está na faixa de US\$6-8/kg. Segundo Smejkal *et al.* (2014) se o custo do hidrogênio verde for reduzido para 2,75 \$/kg é possível tornar o metanol proveniente do CO<sub>2</sub> competitivo em termos de custo com a gasolina.

Em relação ao impacto do processo na redução dos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub>, de acordo com Cordero-Lanzac *et al.* (2022) é possível abater cerca de 1,75 toneladas de CO<sub>2</sub> para cada tonelada de metanol renovável produzido, considerando-se o emprego de energia renovável na execução do processo. Cordero-Lanzac *et al.* (2022) ainda cita que é possível tornar a planta de metanol rentável se o preço do hidrogênio verde atingir uma grande baixa, chegando a US\$1,5/kg, o que está em concordância com os estudos de Pérez-Fortes *et al.* (2016), ou se a emissão de CO<sub>2</sub> sofrer uma grande taxaço, cobrando-se US\$300 por tonelada de CO<sub>2</sub> emitido. Baseado nos estudos de Cordero-Lanzac *et al.* (2022) e em outros artigos, a viabilidade econômica da produção em larga escala do metanol renovável depende de variáveis não catalíticas, principalmente do preço de seus reagentes, sendo o custo do hidrogênio verde o principal responsável pelo valor final do metanol renovável.

Outro aspecto importante para a redução do preço do metanol é a implementação de uma política de imposto de carbono, que poderia reduzir os custos de captura de CO<sub>2</sub> e aumentar a competitividade de mercado do metanol renovável. Ademais, outros avanços podem ser implementados, como por exemplo, no processo de separação, que pode conciliar a separação de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2021).

O custo do CO<sub>2</sub> decorre do investimento em capital, energia para operar o processo de captura de carbono, perdas de adsorventes, manutenção de equipamentos, compressão e transporte do CO<sub>2</sub>. A unidade mais cara da planta de captura de carbono é o sistema de compressão, seguido pela rede de trocadores de calor (PÉREZ-FORTES *et al.*, 2016). O custo estimado para a captura de CO<sub>2</sub> em gases de combustão está entre US\$0,028-0,104/kg de CO<sub>2</sub>, dependendo da fonte de emissão (RUBIN *et al.*, 2015). Já os custos de captura direta de CO<sub>2</sub> do ar ainda estão em debate, mas estima-se uma faixa de valor entre US\$0,03-1,00/kg de CO<sub>2</sub> (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2016). Uma possibilidade é que no futuro a implementação da política de imposto de carbono poderá reduzir o custo da captura de CO<sub>2</sub>.

O uso de energia elétrica é outro fator muito importante a ser levado em consideração, não apenas no processo como um todo, mas principalmente na produção do hidrogênio verde

via eletrólise da água. Van-Dal e Bouallou (2013) sugeriram que a venda do oxigênio proveniente da eletrólise pode amenizar os custos do processo.

Em uma análise realizada por Alsayegh *et al.* (2019), para uma planta com vida útil de 30 anos, em um cenário otimista com o valor da eletricidade de US\$0,06/kWh e do CO<sub>2</sub> de US\$0,02/kg pode se atingir um valor do metanol de US\$0,96/kg, um valor um pouco menor que o sugerido por Kim *et al.*, 2011, que foi de US\$1,22/kg, mas ainda acima do valor comercial atual do metanol, que, de acordo com a Methanex (2023) é de US\$0,4-0,6/kg.

Pérez-Fortes *et al.* (2016) realizou uma análise técnico-econômica da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. A unidade completa, incluindo todos os equipamentos necessários, foi estimada em 31,55 milhões de dólares e o custo total fixo anual seria de cerca de 234 milhões de dólares para produzir aproximadamente 1,2 mil toneladas de metanol por dia. Já em outra análise, realizada por Zhang *et al.* (2017a), estimou-se que o custo total, considerando-se os recursos para a instalação, mão-de-obra e manutenção de uma planta produtora de 5 mil toneladas de metanol por dia, seria entre 827 milhões a 1.036 milhões de dólares.

Em suma, as análises técnico-econômicas mencionadas anteriormente mostram que ainda é necessário avançar em muitos aspectos para que o processo de hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> a metanol se torne economicamente viável. A produção de hidrogênio verde e a captura do CO<sub>2</sub> são alguns dos maiores entraves para a redução dos custos do processo. Além disso, também é importante que haja avanços e inovações em relação às tecnologias de preparação de catalisadores, visto que a eficiência do processo também pode ser melhorada ajustando-se a rota reacional (KARUTURI *et al.*, 2020). O rendimento de metanol pode ser aumentado ao realizar a síntese de metanol em condições de baixa temperatura e alta pressão, porém a alta pressão eleva os custos do processo. Assim, ainda se busca o desenvolvimento de catalisadores eficientes que operem em baixa temperatura e pressão. Para isso, é fundamental combinar estudos teóricos com investigações catalíticas e de espectroscopia *in situ* para compreender melhor os mecanismos de conversão do CO<sub>2</sub> e, assim, desenvolver novos catalisadores que operem por diferentes rotas e levem a sínteses mais eficientes de metanol (ZHANG *et al.*, 2021).

## 5 CONCLUSÃO

O conteúdo abordado ao longo do presente trabalho demonstra a importância da produção em larga escala do metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>, visto que é possível impactar fortemente no abrandamento do efeito estufa pela diminuição do CO<sub>2</sub> presente na atmosfera e disponibilizar uma opção de combustível mais sustentável ao mercado.

Como resultado desta pesquisa, pode-se concluir que o preço do hidrogênio verde é um dos principais gargalos na viabilidade econômica da produção do metanol proveniente da hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Além disso, faz-se necessário encontrar formas de otimizar o processo com melhorias focadas em catalisadores e reatores capazes de fornecer um alto desempenho e expandir a produção em larga escala do metanol.

O conteúdo apresentado aqui indica que muitas outras pesquisas ainda podem ser realizadas sobre a viabilidade técnico-econômica do metanol renovável, devido à sua importância e inúmeras contribuições para o meio ambiente. Com a finalidade de se reduzir custos e potencializar a viabilidade econômica do processo, para futuras pesquisas acerca do tema, sugerem-se abordagens que considerem a integração da planta de metanol com as plantas de produção de hidrogênio e de captura de gás carbônico, com aplicações práticas que possam usufruir dos conhecimentos provenientes da área de Engenharia Química.

## 6 PERSPECTIVA

O futuro de todo o planeta dependerá de como serão resolvidas as crises climática e energética. Uma alternativa que solucione ambos os problemas é um caminho inteligente a seguir. A produção e utilização do metanol renovável proveniente do CO<sub>2</sub> se mostra uma possibilidade interessante, porém ainda é necessário um profundo amadurecimento por parte de toda a sociedade.

Ao se recorrer à literatura em busca de se saber o real motivo por que essa alternativa ainda não está em prática, é comum deparar-se com um grande e contraditório obstáculo, a produção limpa de hidrogênio molecular, ao passo que o elemento químico mais abundante do universo é o hidrogênio atômico. Entretanto, no futuro, a geração limpa de hidrogênio deverá ser viabilizada, o que intensificará a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a combustíveis renováveis, como o metanol.

Por outro lado, a grande indústria do petróleo ainda domina o mundo e a sua descontinuação representa um grande desafio para todos no planeta Terra. Talvez no futuro não será possível encontrar uma única nova matriz energética que possa substituir o petróleo. Não é preciso acabar com o uso do petróleo, mas sim, reduzi-lo. Ao seguir nessa linha, percebe-se que o futuro de uma matriz energética limpa e amigável ao meio ambiente pode ser uma matriz energética diversificada. Buscar extrair de forma cada vez mais eficiente e saber aproveitar as energias limpas, como a eólica, a solar, a energia das ondas e a energia proveniente da biomassa, dará espaço para que outros tipos de energia limpa surjam e se tornem cada vez mais viáveis.

Aqui, a possibilidade de produção e uso do metanol proveniente da hidrogenação do CO<sub>2</sub> leva a uma reflexão de extrema importância: é possível substituir parcialmente o petróleo em uso por novas fontes mais limpas de energia. Essa é uma tecnologia viável do ponto de vista técnico, em alguns casos até mesmo do ponto de vista econômico, porém é necessário expandir o seu alcance. É preciso massificar o uso do metanol renovável para que essa tecnologia tenha um impacto significativo na sociedade e no meio ambiente.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUELGASIM, S.; WANG, W.; ABDALAZEEZ, A. **A brief review for chemical looping combustion as a promising CO<sub>2</sub> capture technology**: Fundamentals and progress. *Science of The Total Environment*, v. 764, p. 142892, abr. 2021.

AHMAD, K.; UPADHYAYULA, S. **Greenhouse gas CO<sub>2</sub> hydrogenation to fuels**: A thermodynamic analysis: Greenhouse gas CO<sub>2</sub> hydrogenation to fuels: A thermodynamic analysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 38, n. 1, p. 98–111, jan. 2019.

ALISSON, E. **Proálcool**: uma das maiores realizações do Brasil baseadas em ciência e tecnologia. Disponível em: <<https://agencia.fapesp.br/proalcool-uma-das-maiores-realizacoes-do-brasil-baseadas-em-ciencia-e-tecnologia/24432/>>. Acesso em: 6 ago. 2022.

ALLAM, D. et al. **Improved Cu- and Zn-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol**. *Comptes Rendus Chimie*, v. 22, n. 2–3, p. 227–237, fev. 2019.

ALSAYEGH, S. et al. **Methanol production via direct carbon dioxide hydrogenation using hydrogen from photocatalytic water splitting**: Process development and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 208, p. 1446–1458, jan. 2019.

ALSUHAIBANI, A. S. et al. **The impact of the development of catalyst and reaction system of the methanol synthesis stage on the overall profitability of the entire plant**: A techno-economic study. *Catalysis Today*, v. 343, p. 191–198, mar. 2020.

ANP. **Levantamento de Preços de Combustíveis (últimas semanas pesquisadas)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/precos-e-defesa-da-concorrenca/precos/levantamento-de-precos-de-combustiveis-ultimas-semanas-pesquisadas>>. Acesso em: 10 ago. 2022a.

ANP. **Metanol**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/metanol>>. Acesso em: 17 mar. 2022b.

ARAB, S. et al. **Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 11, p. 2598–2608, nov. 2014.

BAHRUJI, H. et al. **Solvent Free Synthesis of PdZn/TiO<sub>2</sub> Catalysts for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol**. *Topics in Catalysis*, v. 61, n. 3–4, p. 144–153, abr. 2018.

BHANDARI, R.; TRUDEWIND, C. A.; ZAPP, P. **Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review**. *Journal of Cleaner Production*, v. 85, p. 151–163, dez. 2014.

BOS, M. J.; BRILMAN, D. W. F. **A novel condensation reactor for efficient CO<sub>2</sub> to methanol conversion for storage of renewable electric energy**. *Chemical Engineering Journal*, v. 278, p. 527–532, out. 2015.

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

BOZZANO, G.; MANENTI, F. **Efficient methanol synthesis**: Perspectives, technologies and optimization strategies. Progress in Energy and Combustion Science, v. 56, p. 71–105, set. 2016.

CARLISLE, J. E. **The politics of energy crises**. New York, NY: Oxford University Press, 2017.

CHEN, C.; YANG, A. **Power-to-methanol**: The role of process flexibility in the integration of variable renewable energy into chemical production. Energy Conversion and Management, v. 228, p. 113673, jan. 2021.

CHEN, C.-C. et al. **Hydrogen production and carbon dioxide enrichment from ethanol steam reforming followed by water gas shift reaction**. Journal of Cleaner Production, v. 162, p. 1430–1441, set. 2017.

CHEN, Z. et al. **Rational Design of Novel Catalysts with Atomic Layer Deposition for the Reduction of Carbon Dioxide**. Advanced Energy Materials, v. 9, n. 37, p. 1900889, out. 2019.

CHINCHEN, G. **The chemical state of copper during methanol synthesis**. Journal of Catalysis, v. 97, n. 1, p. 280–283, jan. 1986.

CHINCHEN, G. C. et al. **Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts**: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants. Applied Catalysis, v. 30, n. 2, p. 333–338, abr. 1987.

CHINCHEN, G. C.; MANSFIELD, K.; SPENCER, M. S. **The methanol synthesis**: how does it work. CHEMTECH; (USA), v. 20:11, 1 nov. 1990.

COMEX STAT. **Exportação e Importação Geral**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 8 mar. 2022.

CORDERO-LANZAC, T. et al. **A techno-economic and life cycle assessment for the production of green methanol from CO<sub>2</sub>**: catalyst and process bottlenecks. Journal of Energy Chemistry, v. 68, p. 255–266, maio 2022.

CUI, X.; KÆR, S. K. **A comparative study on three reactor types for methanol synthesis from syngas and CO<sub>2</sub>**. Chemical Engineering Journal, v. 393, p. 124632, ago. 2020.

DANG, S. et al. **A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation**. Catalysis Today, v. 330, p. 61–75, jun. 2019.

DIETERICH, V. et al. **Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels**: a review. Energy & Environmental Science, v. 13, n. 10, p. 3207–3252, 2020.

DIN, I. U. et al. **Influence of niobium on carbon nanofibres based Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts for liquid phase hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol.** Catalysis Today, v. 259, p. 303–311, jan. 2016.

DIN, I. U. et al. **Recent developments on heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 34, p. 20–33, dez. 2019.

DONPHAI, W. et al. **Effect of magnetic field on CO<sub>2</sub> conversion over Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst in hydrogenation reaction.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 16, p. 204–211, dez. 2016.

DRY, R. J. **Possibilities for the development of large-capacity methanol synthesis reactors for synfuel production.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 27, n. 4, p. 616–624, abr. 1988.

ENERGY GLOBAL CORP. **Economics.** Disponível em: <<https://www.sgh2energy.com/economics>>. Acesso em: 17 mar. 2023.

ENGLISH, A. et al. **Methanol.** Em: JOHN WILEY & SONS INC (Ed.). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. p. 1–19.

EPA. **Overview of Greenhouse Gases.** Overviews and Factsheets. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>>. Acesso em: 17 nov. 2022.

ESPOSITO, D. V. **Membraneless Electrolyzers for Low-Cost Hydrogen Production in a Renewable Energy Future.** Joule, v. 1, n. 4, p. 651–658, dez. 2017.

EUROPEAN COMMISSION. **REPowerEU: affordable, secure and sustainable energy for Europe.** Disponível em: <[https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/repowerEU-affordable-secure-and-sustainable-energy-europe\\_en](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/repowerEU-affordable-secure-and-sustainable-energy-europe_en)>. Acesso em: 17 dez. 2022.

FISCHER, K. L.; FREUND, H. **On the optimal design of load flexible fixed bed reactors: Integration of dynamics into the design problem.** Chemical Engineering Journal, v. 393, p. 124722, ago. 2020.

FREI, M. S. et al. **Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO<sub>2</sub> hydrogenation.** Nature Communications, v. 10, n. 1, p. 3377, 29 jul. 2019.

FUJITANI, T. et al. **Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Cu/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst.** Chemistry Letters, v. 22, n. 6, p. 1079–1080, jun. 1993.

FUJITANI, T. et al. **Development of an active Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen.** Applied Catalysis A: General, v. 125, n. 2, p. L199–L202, 11 maio 1995.

FUJITANI, T. **Enhancement of the Catalytic Performance and Active Site Clarification of Cu/ZnO Based Catalysts for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation.** Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 63, n. 2, p. 43–51, 1 mar. 2020.

FURIMSKY, E. **CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol and Methane over Carbon-Supported Catalysts.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 59, n. 35, p. 15393–15423, 2 set. 2020.

GAO, P. et al. **Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol.** Catalysis Science & Technology, v. 5, n. 9, p. 4365–4377, 2015.

GAO, P. et al. **Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst.** Nature Chemistry, v. 9, n. 10, p. 1019–1024, out. 2017.

GAWANDE, M. B. et al. **Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis.** Chemical Reviews, v. 116, n. 6, p. 3722–3811, 23 mar. 2016.

GEORGE, S. M. **Atomic Layer Deposition: An Overview.** Chemical Reviews, v. 110, n. 1, p. 111–131, 13 jan. 2010.

GHIAT, I.; AL-ANSARI, T. **A review of carbon capture and utilisation as a CO<sub>2</sub> abatement opportunity within the EWF nexus.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 45, p. 101432, mar. 2021.

GODINI, H. R. et al. **Multi-Scale Analysis of Integrated C1 (CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) Utilization Catalytic Processes: Impacts of Catalysts Characteristics up to Industrial-Scale Process Flowsheeting, Part I: Experimental Analysis of Catalytic Low-Pressure CO<sub>2</sub> to Methanol Conversion.** Catalysts, v. 10, n. 5, p. 505, 4 maio 2020.

HILLER, H.; MARSCHNER, F. **Lurgi makes low-pressure methanol.** [Conversion of synthesis gas at 200 to 300/sup 0/C and 40 to 50 atm]. Hydrocarbon Process.; (United States), v. 48:9, 1 jan. 1970.

HOU, X. et al. **Microstructure evolution and controlled hydrolytic hydrogen generation strategy of Mg-rich Mg-Ni-La ternary alloys.** Energy, v. 188, p. 116081, dez. 2019.

HUESMAN, A. **Integration of operation and design of solar fuel plants: A carbon dioxide to methanol case study.** Computers & Chemical Engineering, v. 140, p. 106836, set. 2020.

IHS CHEMICAL. **IHS Chemical Bulletin Issue 3,** 2016. Disponível em: <<https://cdn.ihs.com/www/pdf/IHS-Chemical-Bulletin-2016-Issue-3.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2022.

IHS MARKIT. **Production of Carbon-Free “Green” Hydrogen Could Be Cost Competitive by 2030.** Disponível em: <[https://news.ihsmarkit.com/prviewer/release\\_only/slug/bizwire-2020-7-15-ihs-markit-production-of-carbon-free-green-hydrogen-could-be-cost-competitive-by-2030](https://news.ihsmarkit.com/prviewer/release_only/slug/bizwire-2020-7-15-ihs-markit-production-of-carbon-free-green-hydrogen-could-be-cost-competitive-by-2030)>. Acesso em: 14 fev. 2023.

IM-ORB, K. et al. **Flowsheet-based model and exergy analysis of solid oxide electrolysis cells for clean hydrogen production**. Journal of Cleaner Production, v. 170, p. 1–13, jan. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO<sub>2</sub> Capture and Utilisation – Analysis**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/co2-capture-and-utilisation>>. Acesso em: 17 mar. 2023.

JADHAV, S. G. et al. **Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies**. Chemical Engineering Research and Design, v. 92, n. 11, p. 2557–2567, nov. 2014.

JAFFE, A. M.; MEDLOCK, K. B. I.; SOLIGO, R. **The Status of World Oil Reserves: Conventional and Unconventional Resources in the Future Supply Mix**. 2011.

JUNGST, T. et al. **Strategies and Molecular Design Criteria for 3D Printable Hydrogels**. Chemical Reviews, v. 116, n. 3, p. 1496–1539, 10 fev. 2016.

KALZ, K. F. et al. **Future Challenges in Heterogeneous Catalysis: Understanding Catalysts under Dynamic Reaction Conditions**. ChemCatChem, v. 9, n. 1, p. 17–29, 9 jan. 2017.

KANURI, S. et al. **Thermodynamic Analysis of Methanol Synthesis via CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reaction**. [s.l.] In Review, 6 ago. 2021. Disponível em: <<https://www.researchsquare.com/article/rs-721475/v1>>. Acesso em: 17 mar. 2023.

KAR, S. et al. **Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol**. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 23, p. 212–218, jan. 2018.

KARUTURI, S. K. et al. **Over 17% Efficiency Stand-Alone Solar Water Splitting Enabled by Perovskite-Silicon Tandem Absorbers**. Advanced Energy Materials, v. 10, n. 28, p. 2000772, jul. 2020.

KATTEL, S.; LIU, P.; CHEN, J. G. **Tuning Selectivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface**. Journal of the American Chemical Society, v. 139, n. 29, p. 9739–9754, 26 jul. 2017.

KIATPHUENGPORN, S. et al. **Cleaner production of methanol from carbon dioxide over copper and iron supported MCM-41 catalysts using innovative integrated magnetic field-packed bed reactor**. Journal of Cleaner Production, v. 142, p. 1222–1233, jan. 2017.

KIM, J. et al. **Methanol production from CO<sub>2</sub> using solar-thermal energy: process development and techno-economic analysis**. Energy & Environmental Science, v. 4, n. 9, p. 3122, 2011.

LANGE, J.-P. **Methanol synthesis: a short review of technology improvements**. Catalysis Today, v. 64, n. 1–2, p. 3–8, jan. 2001.

LEONZIO, G.; FOSCOLO, P. U. **Analysis of a 2-D model of a packed bed reactor for**

**methanol production by means of CO<sub>2</sub> hydrogenation.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 18, p. 10648–10663, abr. 2020.

LESCH, J. E. **German Chemical Industry in the Twentieth Century.** Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.

LI, C.; YUAN, X.; FUJIMOTO, K. **Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide.** Applied Catalysis A: General, v. 469, p. 306–311, jan. 2014.

LI, M. M.-J.; TSANG, S. C. E. **Bimetallic catalysts for green methanol production via CO<sub>2</sub> and renewable hydrogen: a mini-review and prospects.** Catalysis Science & Technology, v. 8, n. 14, p. 3450–3464, 2018.

LI, P. et al. **Analysis of routes for electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to methanol.** Clean Energy, v. 6, n. 1, p. 202–210, 1 fev. 2022.

LI, S.; GUO, L.; ISHIHARA, T. **Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/AlCeO catalyst.** Catalysis Today, v. 339, p. 352–361, jan. 2020.

LI, W. et al. **CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO catalysts synthesized via a facile solid-phase grinding process using oxalic acid.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 35, n. 1, p. 110–117, jan. 2018.

LIU, M. et al. **Hydrogenation of Carbon Dioxide to Value-Added Chemicals by Heterogeneous Catalysis and Plasma Catalysis.** Catalysts, v. 9, n. 3, p. 275, 18 mar. 2019.

LO, I.-C.; WU, H.-S. **Methanol formation from carbon dioxide hydrogenation using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 98, p. 124–131, maio 2019.

LUNKENBEIN, T. et al. **Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions.** Angewandte Chemie International Edition, v. 54, n. 15, p. 4544–4548, 7 abr. 2015.

MARTIN, O. et al. **Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation.** Angewandte Chemie International Edition, v. 55, n. 21, p. 6261–6265, 17 maio 2016.

MBATHA, S. et al. **Power-to-methanol process: a review of electrolysis, methanol catalysts, kinetics, reactor designs and modelling, process integration, optimisation, and techno-economics.** Sustainable Energy & Fuels, v. 5, n. 14, p. 3490–3569, 2021.

MEHMETI, A. et al. **Eco-thermodynamics of hydrogen production by high-temperature electrolysis using solid oxide cells.** Journal of Cleaner Production, v. 199, p. 723–736, out. 2018.

MEN, Y.-L. et al. **Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol at atmospheric pressure.** Chemical Engineering Science, v. 200, p. 167–175, jun. 2019.

METHANEX. **Overview**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.methanex.com/about-methanol/overview/>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

METHANEX. **Pricing**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.methanex.com/about-methanol/pricing/>>. Acesso em: 17 mar. 2023.

METHANOL INSTITUTE. **About Methanol**, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.methanol.org/about-methanol/>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

METHANOL MARKET SERVICES ASIA. **Methanol**, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.methanolmsa.com/methanol/>>. Acesso em: 17 maio. 2022.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Informe Técnico Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol**, 14 out. 2019. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN\\_Metanol%20\(002\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN_Metanol%20(002).pdf)>. Acesso em: 17 jun. 2022.

MIRVAKILI, A. et al. **Modeling and assessment of novel configurations to enhance methanol production in industrial mega-methanol synthesis plant**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 104, p. 40–53, nov. 2019.

MIRVAKILI, A.; BAKHTYARI, A.; RAHIMPOUR, M. R. **A CFD modeling to investigate the impact of flow mal-distribution on the performance of industrial methanol synthesis reactor**. Applied Thermal Engineering, v. 128, p. 64–78, jan. 2018.

MORDOR INTELLIGENCE. **Methanol Market Analysis - Industry Report - Trends, Size & Share**. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/methanol-market>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

NETL. **Syngas Composition**. Disponível em: <<https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/syngas-composition>>. Acesso em: 17 mar. 2023.

NICITA, A. et al. **Green hydrogen as feedstock: Financial analysis of a photovoltaic-powered electrolysis plant**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 20, p. 11395–11408, abr. 2020.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. **A comparative overview of hydrogen production processes**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 67, p. 597–611, jan. 2017.

NOH, G. et al. **Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH on Supported Cu Nanoparticles Promoted by Isolated Ti<sup>IV</sup> Surface Sites on SiO<sub>2</sub>**. ChemSusChem, v. 12, n. 5, p. 968–972, 7 mar. 2019.

OLAH, G. A. **Towards Oil Independence Through Renewable Methanol Chemistry**. Angewandte Chemie International Edition, v. 52, n. 1, p. 104–107, 2 jan. 2013.

OTT, J. et al. **Methanol**. Em: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2012.

PARVASI, P.; MOHAMMAD JOKAR, S. **A Novel Reactor Configuration for Industrial Methanol Production From the Synthesis Gas**. *Journal of Energy Resources Technology*, v. 141, n. 4, p. 042007, 1 abr. 2019.

PEINADO, C. et al. **In Situ Conditioning of CO<sub>2</sub>-Rich Syngas during the Synthesis of Methanol**. *Catalysts*, v. 11, n. 5, p. 534, 21 abr. 2021.

PÉREZ-FORTES, M. et al. **Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment**. *Applied Energy*, v. 161, p. 718–732, jan. 2016.

POROSOFF, M. D.; YAN, B.; CHEN, J. G. **Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities**. *Energy & Environmental Science*, v. 9, n. 1, p. 62–73, 2016.

PORSCHE. **eFuels pilot plant in Chile officially opened**. Disponível em: <<https://newsroom.porsche.com/en/2022/company/porsche-highly-innovative-fuels-hif-opening-efuels-pilot-plant-haru-oni-chile-synthetic-fuels-30732.html>>. Acesso em: 17 dez. 2022.

RAHMATMAND, B.; RAHIMPOUR, M. R.; KESHAVARZ, P. **Introducing a novel process to enhance the syngas conversion to methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst**. *Fuel Processing Technology*, v. 193, p. 159–179, out. 2019.

REICHERT, J. et al. **Shifting the equilibrium of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> by *in situ* absorption using ionic liquid media**. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 3, n. 12, p. 3399–3405, 2019.

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

RODRIGUES, R. M. **Produção de hidrogênio por reforma a vapor de biogás**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2 out. 2013.

ROY, S.; CHEREVOTAN, A.; PETER, S. C. **Thermochemical CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges**. *ACS Energy Letters*, v. 3, n. 8, p. 1938–1966, 10 ago. 2018.

RUBIN, E. S.; DAVISON, J. E.; HERZOG, H. J. **The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage**. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 40, p. 378–400, set. 2015.

SANZ-PÉREZ, E. S. et al. **Direct Capture of CO<sub>2</sub> from Ambient Air**. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 19, p. 11840–11876, 12 out. 2016.

SHARAFUTDINOV, I. **Investigations into low pressure methanol synthesis**. [s.l.] Department of Physics, Technical University of Denmark, 2013.

SMEJKAL, Q. et al. **Economic Assessment of the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Liquid Fuels and Petrochemical Feedstock**. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 86, n. 5, p. 679–686, maio

2014.

STUDT, F. et al. **Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol.** Nature Chemistry, v. 6, n. 4, p. 320–324, abr. 2014.

STULL, D. R.; PROPHET, H.; UNITED STATES (EDS.). **JANAF thermochemical tables.** 2d ed ed. Washington, D.C: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1971.

SUN, K. et al. **Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 12, p. 1–6, dez. 2015.

THE WHITE HOUSE. **United States Takes Further Actions to Counter Sanctions Evasion by Russia.** Disponível em: <<https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2022/06/02/fact-sheet-united-states-takes-further-actions-to-counter-sanctions-evasion-by-russia/>>. Acesso em: 17 ago. 2022.

TING, K. W. et al. **Low-Temperature Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol over Heterogeneous TiO<sub>2</sub>-Supported Re Catalysts.** ACS Catalysis, v. 9, n. 4, p. 3685–3693, 5 abr. 2019.

TOUNTAS, A. A. et al. **Towards Solar Methanol: Past, Present, and Future.** Advanced Science, v. 6, n. 8, p. 1801903, abr. 2019.

TURSUNOV, O.; KUSTOV, L.; KUSTOV, A. **A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Over Copper and Iron Based Catalysts.** Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, v. 72, n. 5, p. 30, set. 2017.

VAN-DAL, É. S.; BOUALLOU, C. **Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation.** Journal of Cleaner Production, v. 57, p. 38–45, out. 2013.

WANG, G. et al. **Enhanced performance of the CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by WO<sub>3</sub> modification.** Applied Surface Science, v. 456, p. 403–409, out. 2018a.

WANG, J. et al. **Variation in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystal Phase Alters Catalytic Performance toward the Reverse Water Gas Shift Reaction.** ACS Catalysis, v. 10, n. 5, p. 3264–3273, 6 mar. 2020.

WANG, Z. et al. **Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work?** ACS Catalysis, v. 8, n. 3, p. 2093–2110, 2 mar. 2018b.

YAN, X. et al. **Dielectric barrier discharge plasma for preparation of Ni-based catalysts with enhanced coke resistance: Current status and perspective.** Catalysis Today, v. 256, p. 29–40, nov. 2015.

YE, R.-P. et al. **CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis.** Nature Communications, v. 10, n. 1, p. 5698, 13 dez. 2019.

YU, M.; WANG, K.; VREDENBURG, H. **Insights into low-carbon hydrogen production**

**methods:** Green, blue and aqua hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 41, p. 21261–21273, jun. 2021.

YU, T.; CRISTIANO, R.; WEISS, R. G. **From simple, neutral triatomic molecules to complex chemistry**. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 5, p. 1435, 2010.

ZAIN, M. M.; MOHAMED, A. R. **An overview on conversion technologies to produce value added products from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> as major biogas constituents**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 98, p. 56–63, dez. 2018.

ZHANG, C. et al. **Carbon dioxide utilization in a gas-to-methanol process combined with CO<sub>2</sub> /Steam-mixed reforming: Techno-economic analysis**. *Fuel*, v. 190, p. 303–311, fev. 2017a.

ZHANG, L. et al. **Carbon Surface Modifications by Plasma for Catalyst Support and Electrode Materials Applications**. *Topics in Catalysis*, v. 60, n. 12–14, p. 823–830, ago. 2017b.

ZHANG, X. et al. **Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol: Current Status and Future Perspective**. *Frontiers in Energy Research*, v. 8, p. 621119, 9 fev. 2021.

ZHAO, Y. et al. **Experimental investigation and thermodynamic analysis of effective hydrogen production driven by mid- and low-temperature solar heat**. *Journal of Cleaner Production*, v. 176, p. 758–769, mar. 2018.

ZHENG, Q.; LI, S. **Process Optimization of Coke Oven Gas to Methanol Based on the Downgrade of By-Product Steam**. *Transactions of Tianjin University*, v. 25, n. 3, p. 214–225, jun. 2019.

ZHOU, X.; LIU, C. **Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives**. *Advanced Functional Materials*, v. 27, n. 30, p. 1701134, ago. 2017.