



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



Yasmin Oliveira Carvalho

**OXIDAÇÃO COM CuFAU E CO<sub>2</sub> COMO OXIDANTE EM  
PROCESSO CONTÍNUO E COM MODULAÇÃO CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>**

São Carlos - SP

Abril de 2024

Yasmin Oliveira Carvalho

**OXIDAÇÃO COM CuFAU E CO<sub>2</sub> COMO OXIDANTE EM  
PROCESSO CONTÍNUO E COM MODULAÇÃO CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos – SP

Abril de 2024



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Yasmin Oliveira Carvalho, realizada em 25/04/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins (UNESP)

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (EMBRAPA)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima (UFSCar)

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

*Dedico*

*A minha mãe e ao meu marido, por serem meu suporte e fontes de motivação.*

### **Apoio Financeiro**

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP),  
processo número 2018/01258-5.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil  
(CAPES), processo nº88887.498025/2020-00.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme e sã até aqui. Só Ele e eu sabemos o quanto foi difícil essa jornada longe da minha família. Mas mesmo com inúmero dias de escuridão, eu não fui desamparada, pelo contrário, diversas pessoas vinham ao meu auxílio por intercessão Dele.

Entre essas pessoas, quero começar citando minha mãe e meu esposo, por mesmo entre a distância física se fazerem presentes, cuidando de mim e confiando no meu sucesso mais que eu mesma. Durante todas as vezes que eu pensei em desistir, eles estiveram lá pra me apoiar e fazer com que eu confiasse no propósito. Obrigada minha por ser a melhor companheira que eu poderia ter nesta vida, grande parte disso é por você. Obrigada meu amor (Thiago) por lutar por meus sonhos junto comigo.

Sobre família, também preciso agradecer a família do meu esposo que torceram e torcem muito por mim, que desde o dia que souberam da minha aprovação me deram a maior força do mundo. Meu sogro (em memória) por várias vezes comentou do orgulho que sentia por mim, mas eu que sinto orgulho de ter partilhado parte da minha vida com alguém tão especial. Em especial quero agradecer a minha cunhada Thamires, por todas as trocas que tivemos nesse processo, que tornaram a mim e a nossa amizade mais fortes.

Quero agradecer ao meu orientador José Maria, por ter me recebido tão bem em seu grupo de pesquisa no momento em que eu estava mais vulnerável emocionalmente. Por ter confiado em mim e no meu trabalho. Por todos os ensinamentos passados e por toda paciência do mundo que ele tem comigo. E com isso, agradeço também ao meu casal de amigos Felipe e Jussara, pois foram essenciais para que eu mudasse de orientador e conseguisse desenvolver esse trabalho. Eles foram uma dessas pessoas que Deus nos apresenta para que encontremos o caminho certo. Obrigada por toda a força que vocês me deram nessa jornada.

Sobre amigos que se tornam família quando você está longe da sua, agradeço a Tássia e a Tayanna. Obrigada por me acolherem tão bem em São Carlos, por me apresentarem sua família em Minas, e fazer com que por tantas vezes eu me sentisse em casa. Nossa amizade eu levo pra vida!

Sobre grupo de pesquisa, eu tive uma sorte imensa em mudar para a catálise e encontrar tantos amigos especiais. Agradeço ao Breno por me auxiliar na linha de alta pressão, por levantar meu astral tantas vezes, sem a contribuição dele eu também não teria chegado até aqui. Agradeço aos meus amigos de laboratório Thiago, Henrique e João Lucas por toda ajuda e amizade, pelos ensinamentos compartilhados e por momentos que tivemos além do laboratório. Agradeço também ao Igor e a Thielle, amigos que a catálise me permitiu conhecer. Enfim, minha eterna gratidão a todos os amigos da catálise que me receberam tão bem, me ensinaram muito e em incontáveis vezes foram conforto ao meu coração. Agradeço também a minha amiga Alessandra por ser colo em tantos dias difíceis e a todos os amigos do PPGEQ. Cada um de vocês tornaram essa jornada mais leve de alguma forma.

Agradeço ao professor Ernesto por permitir que a Monize realizasse as análises de UV-vis no CPQMAE. E minha gratidão a Monize vai além do trabalho, obrigada pela amizade e por tudo que curtimos juntas, vai deixar saudades.

Gratidão a todos os professores, familiares e amigos que de alguma forma contribuíram com essa etapa da minha vida.

## RESUMO

A oxidação direta de metano a metanol se tornou um desafio de longa data na catálise heterogênea, com rendimento de metanol limitado ao decorrer de cada ciclo catalítico. Uma opção alternativa, seria a implementação de um processo de fluxo contínuo em fase gasosa com alta produtividade, que por questões de segurança, necessita de um alto controle no uso do O<sub>2</sub>. No presente trabalho, foi possível obter um processo contínuo de conversão de metano em metanol de forma isotérmica em alta temperatura (350-400°C) com uso de CuFAU e supressão da etapa de extração do metanol com vapor d'água. Com a substituição do O<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> como oxidante e retirada do vapor d'água do processo, a fase ativa Z-CuOH.HOCu-Z passa a ser Z-Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Z. As espécies Z-Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Z são reduzidas pelo CH<sub>4</sub> e reoxidadas pelo CO<sub>2</sub>. Ensaio de modulação com CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, revelaram que a quantidade de oxigênio disponível para reação é muito maior que a presente na fase ativa Z-Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Z. Identificou-se que nas condições de reação, quando o CO<sub>2</sub> é alimentado ao reator, parte fica adsorvido na zeólita, o qual é utilizado na reoxidação da espécie ativa quando reduzida pelo metano. Assim, alimentando o reator apenas com CH<sub>4</sub> a 7 bar, o metanol pôde ser formado e desorvido na temperatura de 400°C durante longo tempo (> 3h), com taxa média de 162,6 μmol<sub>metanol</sub>·(g<sub>cat</sub>·h)<sup>-1</sup>. Os resultados mostram a possibilidade da formação contínua do metanol na ausência de O<sub>2</sub>, com rendimentos na ordem do que é obtido na abordagem do processo cíclico. Com isso, esse procedimento se mostra um passo em frente na direção de uma possível comercialização da conversão direta do metano em metanol.

**Palavras-chave:** Metano a metanol, conversão contínua, desorção de metanol, zeólita, cobre.

## ABSTRACT

The direct oxidation of methane to methanol has been a long-standing challenge in heterogeneous catalysis, with limited methanol production during each catalytic cycle. An alternative option would be to implement a continuous gas-phase process with high productivity, which for safety reasons requires high control over the use of O<sub>2</sub>. In the present work, it was possible to obtain a continuous process for the isothermal conversion of methane to methanol at high temperature (350-400°C) using CuFAU and suppressing the methanol extraction step with steam. By replacing O<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> as oxidant and removing water vapor from the process, the active phase Z-CuOH.HOCu-Z becomes Z-Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Z. Z-Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Z species are reduced by CH<sub>4</sub> and reoxidized by CO<sub>2</sub>. Modulation tests with CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> revealed that the amount of oxygen available for the reaction is much greater than that present in the active phase Z-Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Z. It was found that under the reaction conditions, when CO<sub>2</sub> is fed to the reactor, part of it is adsorbed on the zeolite, which is used in the reoxidation of the active species when reduced by methane. Thus, by feeding the reactor only with CH<sub>4</sub> at 7 bar, methanol could be formed and desorbed at a temperature of 400°C for a long time (> 3 h), with an average rate of 162.6 μmol<sub>methanol</sub>·(g<sub>cat</sub>·h)<sup>-1</sup>. The results show the possibility of continuous methanol formation in the absence of O<sub>2</sub>, with yields of the order of those obtained in the looping approach. Therefore, this process seems to be a step forward towards the possible commercialization of the direct conversion of methane to methanol.

**Keywords:** Methane to methanol, continuous conversion, methanol desorption, zeolite, copper.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Valores de $\Delta G$ e $\Delta H$ para cada etapa das reações de oxidação de metano a $\text{CO}_2$ por $\text{O}_2$ a 298 K.....	25
Figura 2. Compensação da carga negativa da rede zeolítica com cátion de sódio.....	27
Figura 3. procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio (a), seguido de calcinação (b).....	28
Figura 4. Estrutura da zeólita FAU.....	29
Figura 5. Sítios catiônicos típicos para a estrutura topológica da FAU .....	30
Figura 6. Ciclo catalítico proposto para MMO de cobre com ciclo redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	31
Figura 7. Etapas de reação propostas para a formação de aglomerados de cobre em CuMOR .....	33
Figura 8. Via de reação da oxidação do metano a metanol sobre um monômero de CuOH e dímero.....	34
Figura 9. Mecanismo de oxidação parcial do metano a metanol em sítio ativo de cobre .....	34
Figura 10. Espectros DR UV-vis in situ de metano para CuMOR e o ajuste gaussiano correspondente: (a) 150°C; (b) 225°C; (c) 250°C; (d) 300°C; (e) 350°C. Os espectros foram subtraídos dos obtidos para as amostras calcinadas por 1 hora sob fluxo de $\text{O}_2$ a 450°C.....	36
Figura 11. Rendimento de metanol versus tempo a 225°C, 400 mg de catalisador, vazão total de 40 mL/min contendo 50% $\text{CH}_4$ , 2% $\text{H}_2\text{O}$ , 250 ppm $\text{O}_2$ , em equilíbrio de He...	46
Figura 12. Fluxograma dos ensaios de oxidação direta de metano a metanol realizados através da zeólita CuFAU.....	56
Figura 13. Esquema da linha de reação em alta pressão do DEQ/UFSCar.....	58
Figura 14. Conexão entre a linha de reação em alta pressão e cromatógrafo.....	59
Figura 15. Difração de raios X da amostra Faujasita antes e após reação, em relação a Pressão (A) e a Temperatura (B). .....	65
Figura 16. Perfil de temperatura de redução programada para o catalisador Cu-FAU. .	67
Figura 17. Ensaio DRS UV-vis com CuFAU a 400°C para ativação com $\text{O}_2$ e reativação com $\text{CO}_2$ , obtido das subtrações dos espectros da etapa de oxidação pela etapa de reação.....	68

Figura 18. Ensaio DRS UV-vis com CuFAU a 400°C para ativação com CO <sub>2</sub> e reativação com O <sub>2</sub> , obtido das subtrações dos espectros da etapa de oxidação pela etapa de reação.....	70
Figura 19. Ensaio DRS UV-vis com CuFAU a 400°C, ativada em CO <sub>2</sub> por 60 min, seguida de tratamento em inerte por 60 min, reativada com CO <sub>2</sub> por 60 min, tratada em CH <sub>4</sub> por 30 min e reativada em CO <sub>2</sub> por 60 min.....	71
Figura 20. Rendimento de metanol a partir de testes isotérmicos de oxidação direta do metano em diferentes temperaturas a pressão ambiente.....	74
Figura 21. Metanol dessorvido em função da temperatura a 30 bar de CH <sub>4</sub> , com aquecimento de 200 a 400°C e posterior reação a 400°C por 60 min.....	76
Figura 22. Metanol dessorvido ao longo de dois ciclos reacionais com aquecimento a 350°C em CO <sub>2</sub> , ativação em CO <sub>2</sub> a 350°C e 1 bar por 60 min, pressurização a 15 bar e 350°C em CH <sub>4</sub> , reação a 15 bar e 350°C em CH <sub>4</sub> por 30 min, resfriamento de 350 a 200°C em CH <sub>4</sub> . ....	78
Figura 23. Metanol dessorvido ao longo de dois ciclos reacionais com aquecimento a 300°C em CO <sub>2</sub> , ativação em CO <sub>2</sub> a 300°C e 1 bar por 60 min, pressurização a 15 bar e 300°C em CH <sub>4</sub> , reação a 15 bar e 300°C em CH <sub>4</sub> por 30 min, resfriamento de 300 a 200°C em CH <sub>4</sub> . ....	79
Figura 24. Metanol dessorvido para ciclos isotérmicos modulados CH <sub>4</sub> (30 min)/CO <sub>2</sub> (60 min) a 400°C e pressão ambiente.....	80
Figura 25. Taxas dos componentes da corrente de saída (CO, CH <sub>3</sub> OH, CO <sub>2</sub> ) na oxidação contínua direta do metano a metanol para corrente de entrada contendo CH <sub>4</sub> puro e misturas de CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> a 15 bar e 400°C. ....	83
Figura 26. Taxas dos componentes da corrente de saída na oxidação contínua direta do metano a metanol para diferentes vazões de CH <sub>4</sub> .....	88
Figura 27. Taxas dos componentes da corrente de saída na oxidação contínua direta do metano a metanol para diferentes pressões de CH <sub>4</sub> .....	91
Figura 28. Taxas dos componentes da corrente de saída na oxidação contínua direta do metano a metanol para diferentes temperaturas de reação. ....	93
Figura 29. Mecanismo de oxidação das espécies ativas [Cu <sub>3</sub> (μ-O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> com CO <sub>2</sub> . ....	94
Figura 30. Mecanismo de reação contínua através de Cu-FAU utilizando CO <sub>2</sub> como oxidante resultando em metanol como único produto.....	95
Figura 31. Gráfico de Contorno e Superfície de resposta para o rendimento de metanol em função da temperatura de reação e pressão de CH <sub>4</sub> .....	97

Figura 32. Gráfico de Superfície de Resposta 3D para o rendimento de metanol em função da temperatura de reação e pressão de CH <sub>4</sub> .....	98
Figura 33. Gráfico de otimização predito a partir do planejamento experimental para o rendimento de metanol em função da pressão e temperatura. ....	99
Figura 34. Curva de calibração metanol/butanol para extração offline.....	112
Figura 35. Rendimento de metanol para Cu-CHA a partir de testes isotérmicos de oxidação direta do metano em diferentes temperaturas a pressão ambiente. ....	114
Figura 36. Rendimento de metanol para Cu-EMT a partir de testes isotérmicos de oxidação direta do metano em diferentes temperaturas a pressão ambiente. ....	114
Figura 37. Metanol dessorvido em função da temperatura a 30 bar de CH <sub>4</sub> para Cu-CHA a 400°C.....	115
Figura 38. Metanol dessorvido em função da temperatura a 30 bar de CH <sub>4</sub> para Cu-EMT a 400°C.....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais processos de obtenção do metanol.....	22
Tabela 2. Resumo de literaturas sobre a oxidação cíclica direta de metano a metanol a partir de zólitais de cobre.....	47
Tabela 3. Resumo de literaturas sobre a oxidação contínua direta de metano a metanol a partir de zólitais de cobre.....	48
Tabela 4. Fatores de resposta térmica para os componentes reacionais.....	59
Tabela 5. Níveis codificados e reais das variáveis independentes. ....	64
Tabela 6. Quadro de ensaios do planejamento composto central rotacional.....	64
Tabela 7. Resultados do Refinamento Rietveld para as amostras Faujasita antes e após reação em diferentes pressões e temperaturas. ....	66
Tabela 8. Resultados da análise química de FRX e ICP-OES para as amostras de zeólita. ....	66
Tabela 9. Rendimento de metanol para diferentes tempos de reação a 400°C e 1 bar. ..	73
Tabela 10. Conversão isotérmica de metano em metanol a 350°C e diferentes pressões. ....	75
Tabela 11. Conversão isotérmica contínua de metano em metanol a diferentes temperaturas (15 bar) e pressões (350°) de metano em 30 minutos de reação.....	77
Tabela 12. Dessorção de metanol em ciclos modulados isotérmicos a 400°C e pressão ambiente. ....	80
Tabela 13. Compostos quantificados na corrente de saída em 3 horas de oxidação contínua de metano a metanol, a 15 bar e 400°C.....	82
Tabela 14. Variação da massa da CuFAU obtidas na termobalança na ausência e presença de CO <sub>2</sub> .....	84
Tabela 15. Compostos quantificados na corrente de saída em 2 horas de oxidação contínua de metano a metanol, a 15 bar e 400°C.....	87
Tabela 16. Compostos quantificados na corrente de saída em 2 horas de oxidação contínua de metano a metanol a 400°C e diferentes pressões de metano.....	89
Tabela 17. Compostos quantificados na corrente de saída em 2 horas de oxidação contínua de metano a metanol a 7 bar de metano e diferentes temperaturas.....	92
Tabela 18. Análise de variância para a variável de resposta rendimento de metanol. ...	95
Tabela 19. Coeficientes de ajuste do modelo de regressão. ....	96

Tabela 20. Resultados da oxidação direta isotérmica de metano em metanol para diferentes temperaturas.....	113
Tabela 21. Valores da variável de resposta metanol produzido durante 30 min de reação contínua para o DCCR.....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação de Entalpia
$\Delta M$	Variação de Massa
$\Delta MT$	Variação de Massa Total
$\Delta P$	Variação de Pressão
ANOVA	Análise de Variância
BASF	Badische Anilin & Soda Fabrik
CG	Cromatógrafo gasoso
CHA	Chabazita
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DFT	Teoria do funcional de densidade
DR	Reflectância difusa
DRX	Difração de raios X
EXAFS	Espectroscopia de absorção de raios X
FAU	Faujasita
FRX	Fluorescência de raios X
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
MMO	Metano mono-oxigenase
MOFs	Estruturas metal-orgânicas
MOR	Mordenita
Si-OH	Silanóis
TPR	Temperatura de redução programada
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
Z	Zeólita

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Metano .....	20
3.2. Metanol .....	21
3.3. Tecnologias de produção de metanol.....	21
3.4. Oxidação parcial do metano a metanol.....	24
3.5. Zeólitas.....	26
3.6. Cobre e formação de sítios ativos .....	30
3.7. Influência da pressão e do oxidante na oxidação direta de metano a metanol	38
3.7.1. Pressão.....	38
3.7.2. Oxidante .....	40
3.8. Oxidação contínua direta de metano a metanol .....	42
3.9. Considerações Gerais.....	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
4.1. Preparo do Catalisador.....	49
4.2. Caracterização dos catalisadores.....	49
4.2.1. Difração de Raios X .....	49
4.2.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X .....	50
4.2.3. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) .....	50
4.2.4. Redução a Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	51
4.2.5. Termobalança .....	51

4.2.6.	Análise de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível in situ	52
4.3.	Ensaio catalítico	56
4.3.1.	Tempo Ótimo de reação	56
4.3.2.	Efeito da Temperatura na Oxidação Direta Isotérmica de Metano em Metanol com CO <sub>2</sub>	57
4.3.3.	Linha de Reação em Alta Pressão	58
4.3.4.	Reações	60
4.3.5.	Planejamento Experimental	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.	Caracterização dos catalisadores	65
5.1.1.	DRX	65
5.1.2.	Composição Elementar	66
5.1.3.	TPR	66
5.1.4.	UV-vis	67
5.2.	Ensaio catalítico em batelada	72
5.2.1.	Tempo Ótimo de Reação	72
5.2.2.	Rendimento de metanol em função da temperatura em processo isotérmico a pressão ambiente	73
5.2.3.	Perfil de produção isotérmica de metanol em diferentes pressões	74
5.2.4.	Dessorção de metanol em alta pressão	75
5.2.5.	Influência do CO <sub>2</sub> na dessorção do metanol	76
5.3.	Ensaio catalítico em processo contínuo	81
5.3.1.	Influência da mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> na taxa de Metanol	81
5.3.2.	Influência da vazão de metano na taxa de metanol	86
5.3.3.	Influência da pressão de metano na taxa de metanol	89
5.3.4.	Influência da temperatura na taxa de metanol	92
5.4.	Planejamento Experimental	95



6. CONCLUSÃO .....	100
7. TRABALHOS FUTUROS .....	101
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
Apêndice A .....	112
Apêndice B .....	113
Apêndice C .....	114
Apêndice D .....	115
Apêndice E .....	116

## 1. INTRODUÇÃO

O metano, assim como o CO<sub>2</sub>, são os principais gases contribuintes do aquecimento global. Além disso, apesar de ser um dos principais constituintes do gás natural, o metano residual de grande parte das jazidas é queimado, pois sua transformação ou transporte não são viáveis economicamente. Esses obstáculos podem ser contornados desde que haja uma tecnologia capaz de converter o metano em combustíveis líquidos transferíveis, armazenáveis e utilizáveis. A oxidação direta do metano a metanol se apresenta como um método eficiente, com capacidade para mudar esse cenário (HUSSAIN *et al.*, 2023).

O metanol é um substituto atraente para o petróleo bruto em aplicações energéticas e na indústria química, por ser matéria prima para formação de diversos compostos químicos de alto valor agregado. Atualmente, em escala industrial, o metano dá origem ao metanol através do gás de síntese. Porém, a formação desse gás, composto por hidrogênio e monóxido de carbono, demanda enorme gasto energético, ocorrendo a alta temperatura e pressão, através de um processo de alto custo (TOMKINS *et al.*, 2017).

Com a finalidade de reduzir as etapas de reação e os custos de operação da tecnologia convencional, a produção de metanol pode ser realizada através de uma rota direta. De forma natural, isso já é realizado por meio de enzimas metano mono-oxigenases, que através de sítios ativos de ferro e cobre, conseguem transformar metano em metanol em condições ambientais. Os sítios de ferro presentes nesses organismos estão claramente definidos como binucleares, porém os de cobre ainda não foram totalmente identificados, com propostas para sítios mononucleares, binucleares ou trinucleares. A definição desses sítios poderia elucidar o mecanismo reacional por trás do cobre (HEYER *et al.*, 2022). Embora os sistemas enzimáticos sejam muito mais eficientes que os catalisados, sua estabilidade limitada restringe o uso para processos de catálise oxidativa, devido as altas temperatura e pressão, ou presença de altas quantidades de contaminantes (SNYDER *et al.*, 2018).

Estudos comprovaram que as zeólitas podem agir de forma semelhante às enzimas, convertendo metano em metanol sob condições amenas, podendo ser potencialmente escalonado para uso industrial (HEYER *et al.*, 2022). Entretanto, à

alta energia de dissociação de C-H e a dificuldade em inibir a superoxidação do metano, tornam essa conversão um grande desafio (BEREZUK, 2010). Uma forma de inibir essa superoxidação do metano, está em proteger o catalisador de forma físico-química através da abordagem cíclica. Essa estratégia de proteção simples e econômica, evita a oxidação do metanol pelo oxidante, uma vez que ele e o oxidante nunca são colocados em contato no sistema do reator. Portanto, essa abordagem separa a reação em três etapas distintas: i) a ativação do material sólido sob oxigênio (450°C); ii) a reação com CH<sub>4</sub> (200°C) e estabilização do derivado metílico intermediário resultante (-CH<sub>3</sub>); e iii) a dessorção do produto desejado de forma *online* sob vapor d'água ou *offline* com água a temperatura ambiente (TOMKINS *et al.*, 2017). Esse processo foi revolucionário para a área, pois permitiu a obtenção de metanol diretamente do metano de forma relativamente simples sob condições amenas. Aplicar essa metodologia foi possível devido a capacidade das zeólitas de confinar o metanol em seus poros, inibindo sua oxidação sucessiva. Assim sendo, a forma Y da Faujasita, por sua alta estabilidade e capacidade de reagir com metano a altas temperaturas mantendo sua cristalinidade, ganhou destaque como catalisador para aplicação na oxidação isotérmica do metano a metanol (VERBOEKEND *et al.*, 2016). Entretanto, um desafio atual encontrado nesse sistema é a identificação dos sítios ativos, já que apenas uma pequena parcela do cobre presente na zeólita compõe os sítios que participam efetivamente da reação (LANGE *et al.*, 2019). A técnica de UV-vis *in situ* tem ganhado destaque para esse fim.

Embora permita a obtenção de metanol de forma simples sob condições amenas, o processo cíclico com uso de O<sub>2</sub> demanda etapas de aquecimento, resfriamento e limpeza. Essa última torna-se necessária a fim de evitar os riscos de explosão proveniente da mistura CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Com isso, tem-se um longo tempo de ciclo com produtividade insuficiente para tornar o processo aplicável industrialmente. Na tentativa de reduzir esse tempo, o procedimento isotérmico ganhou destaque ao eliminar as demoradas etapas de aquecimento e resfriamento entre os ciclos (KNORPP *et al.*, 2019). Já considerando a maior segurança do processo, o uso do CO<sub>2</sub> como oxidante facilitou a troca rápida de materiais em cada estágio com a eliminação da etapa de limpeza, além de aumentar a atividade global do catalisador (PEREIRA *et al.*, 2024).

Apesar dos diversos avanços obtidos para os processos cíclicos, como sua execução de forma isotérmica com uso de CO<sub>2</sub>, nenhum procedimento cíclico ainda foi capaz de tornar o rendimento de metanol alto o suficiente para ser industrialmente viável. Pois, embora apresente elevada seletividade para o metanol, esse sistema conta com capacidade baixa de produção e longo tempo de ciclo. A análise econômica desse processo indica a necessidade não só de aumentar a atividade da zeólita, como também diminuir o tempo de ciclo, para que essa viabilidade seja alcançada. Uma meta industrialmente atrativa está em torno de 100 g<sub>metanol</sub>.(kg<sub>cat</sub>.h)<sup>-1</sup>, que precisam ser obtidas através de um catalisador de baixo custo e alta estabilidade. Com isso, a oxidação contínua direta tem atraído grande atenção, já que apresenta produtividade mais elevada de metanol e facilidade de operação. Entretanto, conduzir essa reação de forma contínua permanece pouco explorada, necessitando de uma compreensão fundamental de operação, catalisadores eficientes e otimização do processo (WIESER *et al.*, 2023; XU *et al.*, 2021).

Conduzir a oxidação contínua direta de metano a metanol de forma isotérmica com uso de CO<sub>2</sub> surge como um avanço importante para a área catalítica, proporcionando a produção de metanol de forma simples e segura, podendo ter grande potencial industrial. Com isso, buscamos neste trabalho desenvolver um processo de oxidação direta de metano a metanol de forma contínua, substituindo O<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub>, a fim de se obter um procedimento simples, com rendimento de metanol competitivo frente a abordagem cíclica e que possibilite uma possível comercialização.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver um novo processo metano-para-metanol altamente seguro sem o uso de oxigênio molecular usando a zeólita faujasita trocada com cobre, avaliando a influência da pressão e temperatura no rendimento e dessorção do metanol.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Identificar a estrutura das espécies ativas na CuFAU formadas em atmosfera de CO<sub>2</sub>, através da técnica de UV-vis *in situ*;
- Identificar como a substituição do O<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> pode influenciar a produção do metanol no processo modulado (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) e contínuo;
- Avaliar o efeito que as variáveis pressão, temperatura e composição dos reagentes (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) causam no rendimento de metanol.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Metano

O metano, também conhecido como hidreto de metila, é o mais simples dos hidrocarbonetos, com molécula tetraédrica e apolar, de fórmula química  $\text{CH}_4$ . É gás a temperatura e pressão ambiente, inodoro, inflamável e explosivo. É um dos principais constituintes do gás natural, cerca de 70%, que pode ser extraído de depósitos geológicos na forma associada (dissolvido no óleo ou como capa de gás) ou não associada (forma livre ou na presença de quantidades muito pequenas de óleo). O metano pode ser comercializado como gás comprimido liquefeito, além de ser matéria prima para a indústria química e petroquímica, pois se destaca como o componente de maior poder calorífico no gás natural, sendo uma ótima fonte energética (CETESB, 2020).

Além de processos de extração, produção e distribuição de combustíveis fósseis (gás natural e petróleo), o metano pode ser gerado na agricultura, pecuária, aterros sanitários e estações de tratamento de efluentes. Globalmente, de forma antropogênica, a maior parte das emissões de metano são provenientes de atividades agrícolas (40-53%), seguida da extração e transporte de hidrocarbonetos (19-30%) e resíduos (20-26%). Estima-se que 15% das emissões globais de gases de efeito estufa derivam de operações de petróleo e gás, sendo mais da metade desse percentual resultado da queima e ventilação de metano (TAVARES; ESTEVES, 2022).

Vazamentos ou ventilação ocorridos no sistema de extração, transporte ou tanques de estocagem do gás natural, resultam em emissões de metano. Além disso, em áreas de produção nas quais a infraestrutura do gasoduto está incompleta, o excesso de gás é queimado em *flares*, desperdiçando energia e liberando grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera (PETROBRAS, 2010). Com isso, as companhias tem buscado práticas e tecnologias que possibilitem eficiência econômica e climática das atividades. Isso já é possível em grande parte dos aterros sanitários, onde o biogás gerado tem sido comumente convertido em energia elétrica (CETESB, 2020). Pesquisas relacionadas a oxidação direta de metano em metanol também têm ganhado

grande destaque, devido sua finalidade em mitigar as emissões de metano com lucratividade atenuando o aquecimento global.

### **3.2. Metanol**

O metanol, também conhecido como álcool metílico, é um dos principais compostos do grupo orgânico dos álcoois. É um líquido incolor de odor suave a temperatura ambiente, possui fórmula química  $\text{CH}_3\text{OH}$  e peso molecular igual a 32,04. Seus pontos de fusão e ebulição equivalem a  $-97^\circ\text{C}$  e  $64,7^\circ\text{C}$ , respectivamente. Suas moléculas formam ligações de hidrogênio com água, apresentando alta solubilidade nesse meio. É o mais tóxico dos álcoois, pode causar cegueira ou morte, sendo sua dose letal igual a 0,07 g por kg de massa corporal. (PEREIRA; ANDRADE, 1998; JOVELINO *et al.*, 2015).

A produção de metanol está voltada para seu uso na síntese química, ou seja, como matéria-prima na fabricação de diversas substâncias, como o formaldeído, por exemplo. Também está presente em muitos produtos comerciais, como tintas, vernizes, soluções de limpeza, colas e adesivos. Sua emissão ao ar acontece durante seu uso industrial e doméstico como solvente, na sua produção e manipulação, sendo rapidamente degradado, com meia vida de 7-18 dias (CETESB, 2020).

Essa substância foi descoberta no final do século XVII e era usualmente chamada de álcool de madeira, por ser obtido a partir da destilação destrutiva de madeira. Robert Boyle (1627-1691) foi o pioneiro nessa técnica, quando em 1664 proporcionou a destilação a seco da madeira na ausência de ar, em temperaturas de aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ . Entretanto, esse método não é viável do ponto de vista econômico, e suas principais formas de obtenção atuais são a partir do monóxido de carbono através do processo carboquímico ou por oxidação controlada do metano por um processo petroquímico (JOVELINO *et al.*, 2015).

### **3.3. Tecnologias de produção de metanol**

A produção comercial do metanol teve início em 1830 por destilação destrutiva de madeira. Em 1923 esse método foi substituído, quando a BASF inaugurou sua primeira usina de metanol sintético, obtido através do gás de água. Esse gás,

constituído de monóxido de carbono e hidrogênio, é formado a partir da reação do carvão de coque (processo carboquímico) com a água, e na presença de um catalisador metálico, reage formando metanol. No final dos anos 40, o gás natural surgiu como substituto para o gás de água na síntese do metanol. Atualmente, várias fontes são capazes de produzir este álcool, como pode ser observado na Tabela 1 (LEBLANC *et al.*, 1994).

Tabela 1. Principais processos de obtenção do metanol.

	<b>Matéria-prima</b>	<b>Processo</b>	<b>Catalisador</b>
Formação do gás de síntese	Gás natural	Reforma à vapor: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Ni suportado em $Al_2O_3$
	Gás natural	Oxidação Parcial: $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	Não catalítico ou Lantanídeos/Ru suportado em Ru, Ni, Pd
	Gás natural	Reforma autotérmica: Oxidação Parcial +	Ni suportado em material refratário
		Reforma à vapor	
	Carvão	Gaseificação (na presença de $H_2O/O_2$ )	
	Biomassa	Gaseificação	
Formação do Metanol	GLP, Nafta, Óleo pesado	Reforma à vapor (Hidrocarbonetos leves)	Ni suportado em $Al_2O_3$ ou $Ca/Al_2O_3$
	Gás de Síntese	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$	$Cu/ZnO/Al_2O_3$
		$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	$Cu/ZnO/Cr_2O_3$ ou $Zn/Cr$
	Metano	Oxidação direta $CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CH_3OH$	Óxidos metálicos
	Metano	Bioprocesso	Enzimas

Fonte: Adaptado de LEBLANC *et al.* (1994).

O gás natural, utilizado como matéria-prima para produção do metanol, é encontrado em reservas subterrâneas, em sua maioria situadas em locais remotos. Para ser transportado, esse gás precisa ser liquefeito, o que envolve custos elevados e inviabiliza o transporte. Dessa maneira, muitas vezes sua queima é a melhor opção de destino, o que resulta na emissão de grandes quantidades de

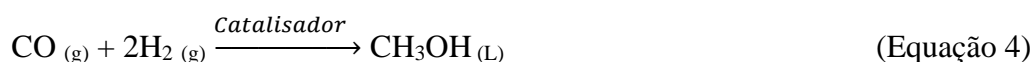


CO<sub>2</sub>, além de um prejuízo de bilhões de dólares. A alternativa mais promissora na utilização desse gás remoto, composto em sua maioria por metano, é convertê-lo em metanol, por vias diretas ou indiretas (LEBLANC *et al.*, 1994).

A estratégia mais difundida para transformar o metano em produtos com alto valor agregado, como o metanol, passa pela rota indireta, com a produção de gás de síntese. Esse gás, composto por uma mistura de H<sub>2</sub> e CO, pode ser obtido por uma reação denominada reforma à vapor (Equação 1), na qual a reação de deslocamento gás-água, ou reação “shift” também ocorre (Equação 2), ou por meio da reforma seca do metano (Equação 3) (TOMKINS *et al.*, 2017).



Esses dois processos são catalisados de forma heterogênea. A reforma a vapor é realizada sobre catalisadores de níquel, já a seco ocorre sobre catalisadores de níquel ou metal nobre. Além desses, também pode ser realizada a reforma autotérmica sobre níquel suportada em espinélio de magnésio e alumínio (SNYDER *et al.*, 2018). Após a formação do gás de síntese, ocorre a formação do metanol através do uso de catalisadores importantes para acelerar a reação, como pode ser visto na Equação 4 (BEREZUK, 2010).



Apesar de apresentar alta seletividade ao metanol, na produção do gás de síntese, temperaturas de até 1000°C e pressões de até 30 bar são utilizadas, o que torna essa etapa a mais cara do processo (TOMKINS *et al.*, 2017). Essa alta demanda energética faz com que o metano de jazidas pequenas ou remotas não seja aproveitado, pois sua queima é mais vantajosa que o valor gasto para sua produção (PICININI *et al.*, 2019). Essa dificuldade encontrada na extração do gás natural, fez com que diversas pesquisas fossem desenvolvidas com a finalidade de

promover um processo eficiente de transformação de metano em metanol, sem passar pela etapa de formação do gás de síntese.

### 3.4. Oxidação parcial do metano a metanol

De forma natural, o metano pode ser convertido em metanol por meio de bactérias metano mono-oxigenase (MMO). Essas bactérias realizam essa transformação utilizando o oxigênio molecular como oxidante, e íons de cobre ou ferro como sítio ativo (TOMKINS *et al.*, 2017). Nesse caso, a oxidação seletiva de hidrocarbonetos ocorre rapidamente sob as condições ambientais. Os sistemas enzimáticos são muito mais eficientes do que os catalisadores usados nos reatores industriais atualmente, apresentando seletividade de produto e reagente próxima a 100%. Essa vantagem fez com que o uso dessas enzimas fosse aplicado em biorreatores da indústria alimentícia, de polímeros, tratamento de resíduos, conversão de biomassa, entre outros (SNYDER *et al.*, 2018).

Zhang *et al.* (2021) avaliaram a viabilidade da bioconversão de metano em metanol sob condições ácidas por bactérias oxidantes de amônia. A adição de amônia acelerou a oxidação de metano, e conseqüentemente, a produção de metanol. Isso se deve ao fato de fontes de nitrogênio favorecerem o crescimento de biomassa e a produção de energia para a atividade microbiana. Nesse caso, foi possível obter um rendimento de metanol entre 30-40%, chegando à concentração máxima de metanol de 1,5 mmol/L após 8 horas de reação (188  $\mu\text{mol/L.h}$ ). Porém, apesar da tentativa de simular um gás bruto com adição de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , outros compostos importantes como benzeno e monóxido de carbono não foram testados, contaminantes importantes em compostos petrolíferos.

Contudo, a estabilidade limitada restringe o uso de enzimas para processos de catálise oxidativa, devido as condições operacionais necessárias, como alta temperatura e pressão, ou presença de altas quantidades de contaminantes. Com isso, estudos estão sendo desenvolvidos, a fim de que possam ser sintetizadas substâncias baseadas no funcionamento interno das enzimas que apresentem eficiência semelhante. Porém, há grande dificuldade em encontrar a estabilidade e simplicidade necessárias para sua aplicação industrial em grande escala (SNYDER *et al.*, 2018).

Obter o metanol de forma direta, inspirado no processo enzimático, é uma alternativa de substituição da tecnologia convencional com gás de síntese, pois pode reduzir as etapas de reação e os custos de operação. A Equação 5 mostra a reação de oxidação direta de metano a metanol.



Contudo, essa conversão tem sido um grande desafio, já que é extremamente difícil inibir a superoxidação, com obstáculos cinéticos e termodinâmicos. Além das ligações entre o carbono e hidrogênio do metano serem inertes devido as altas energias de dissociação de ligação ( $104 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), a reação direta do tripleto  $\text{O}_2$  com o singlete  $\text{CH}_4$  para formar o metanol é um processo de spin proibido. Já termodinamicamente, a reação de formação do metanol (Equação 5) prossegue espontaneamente com liberação de calor, e as oxidações posteriores de metanol a formaldeído, ácido fórmico e  $\text{CO}_2$  são mais espontâneas e exotérmicas, como observado na Figura 1 (WANG *et al.*, 2017).

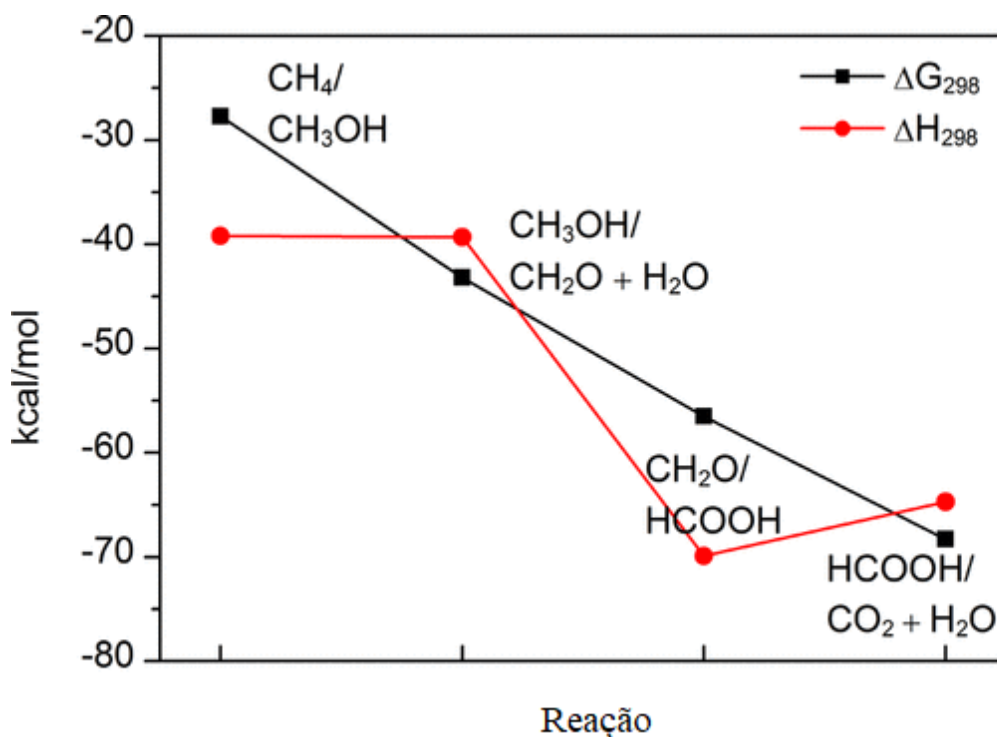


Figura 1. Valores de  $\Delta G$  e  $\Delta H$  para cada etapa das reações de oxidação de metano a  $\text{CO}_2$  por  $\text{O}_2$  a 298 K (Reproduzido com permissão de WANG et al. Copyright {2017} American Chemical Society).

Pesquisas baseadas no custo do barril de petróleo, indicam que o processo direto só é capaz de competir com o indireto se obtiver entre 8-15% de conversão

de metano com seletividade superior a 70% de metanol. A obtenção de bons rendimentos de metanol depende da ação de diversas variáveis de reação, como temperatura, pressão, tempo de residência no reator, concentração de alimentação dos reagentes e tipo de catalisador (BEREZUK, 2010).

Para que essa reação ocorra sem a presença de catalisadores, é necessário alta temperatura e pressão, além de um agente oxidante como o oxigênio. Entretanto, nesse caso são formadas grandes quantidades de dióxido e monóxido de carbono, devido à baixa estabilidade do metanol. A fim de contornar essa situação, diversos tipos de catalisadores, como óxidos de metais, zeólitas com ou sem troca de metais, sistemas que imitam a função de sítios ativos de enzimas, entre outros, já foram testados. O uso de catalisadores permite que a conversão do metano em metanol ocorra a temperaturas e pressões mais brandas. Nesse caso, o processo de oxidação geralmente é operado em abordagem cíclica, em que o catalisador é exposto a um oxidante, para ser ativado, e posteriormente ao metano. Esse processo é geralmente realizado em diversas temperaturas a fim de investigar a melhor condição para o processo. Por fim, o material passa por extração com água ou vapor d'água a fim de recuperar o metanol formado. Atualmente, diversos tipos de investigações ocorrem nessa área, como a busca por catalisadores mais ativos e seletivos, melhores oxidantes, temperatura e pressão ótimas de reação e ativação, entre outras (BEREZUK, 2010; KOISHYBAY; SHANTZ, 2020).

### 3.5. Zeólitas

Na busca por catalisadores eficientes na oxidação direta do metano a metanol, as zeólitas e estruturas metal-orgânicas (MOFs) apresentaram grande destaque. Seu funcionamento, análogo ao enzimático, com espaço de confinamento bem definido, além de seus ambientes de coordenação, se adequam perfeitamente a estabilização de intermediários altamente reativos (VOGIATZIS *et al.*, 2017). O confinamento molecular pode modificar ou alterar a química e o comportamento catalítico, trazendo mais possibilidades nas transformações químicas. Nesse sentido, as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos de estrutura tridimensional com confinamento estrutural molecular, podem influenciar a adsorção de pequenas moléculas, sua interação intermolecular e difusão (CHAI *et al.*, 2021).

Na acidez em sólidos, sítios ácidos de Brønsted são aqueles em que o grupo doador de prótons é usualmente representado como um  $H^+$  ligado a um átomo de oxigênio em superfícies de óxidos. Nesse caso, os grupos básicos ( $O^-$ ) são formados através da dissociação do próton ou desidratação de duas hidroxilas terminais. Já os sítios ácidos de Lewis estão associados a interação com metais, através de seus orbitais  $d$  incompletos, com capacidade para receber elétrons. A superfície da sílica forma facilmente silanóis ( $Si-OH$ ) que são considerados sítios ácidos de Brønsted. A substituição isomórfica dos átomos de silício por cátions trivalentes, como o alumínio, gera uma carga negativa para cada átomo substituído que é neutralizada por outros cátions, como metais alcalinos ou alcalinos terrosos (cátions de compensação) (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Nas zeólitas a presença de Al tetraedricamente coordenado na rede gera uma carga negativa que é compensada por um contra-cátion (GROEN *et al.*, 2005; SCHMIDT, 2006), como é possível observar na Figura 2. Esses aluminossilicatos são normalmente sintetizados na forma sódica e uma fração de cátions de sódio funciona como cátions de compensação na estrutura, que podem ser substituídos por prótons a partir de troca iônica com cloreto de amônio, formando sítios ácidos de Brønsted, como na Figura 3. Porém, além da acidez de Brønsted, o alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície da zeólita, quando submetido à desidratação (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

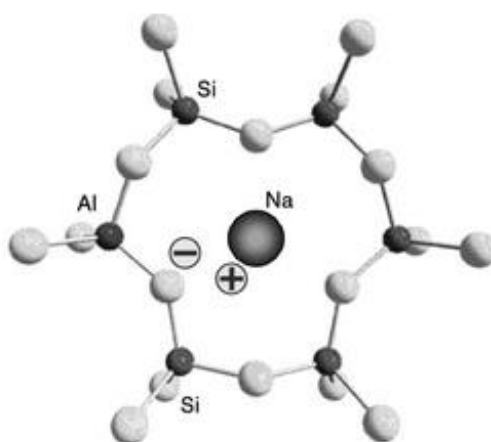


Figura 2. Compensação da carga negativa da rede zeolítica com cátion de sódio (Fonte: SCHMIDT, 2006).

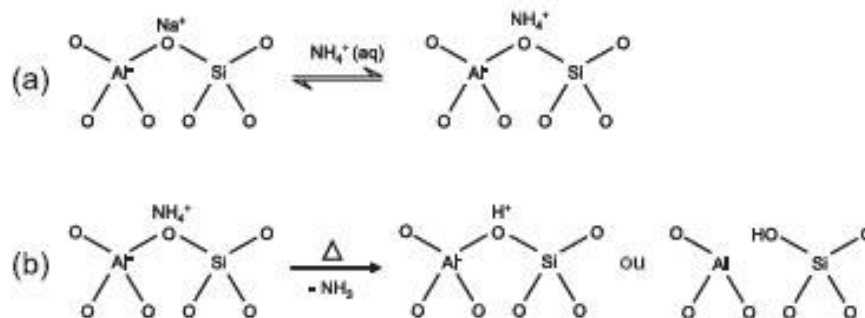


Figura 3. procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio (a), seguido de calcinação (b) (Fonte: MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Os íons de metais alcalinos ou alcalino-terrosos presentes nas zeólitas a fim de equilibrar as cargas negativas geradas pelas unidades  $[\text{AlO}_4]^-$ , podem ser trocados por outros íons de metais de transição, geralmente através de troca iônica. Para que esse confinamento seja bem-sucedido deve haver dois átomos de oxigênio de estrutura disponíveis a partir de unidades  $[\text{AlO}_4]^-$  para estabilizar os cátions bivalentes. Por consequência dessa distribuição de carga, um forte campo eletrostático de escala molecular é gerado, impactando significativamente a energia potencial das moléculas hóspedes e sua ativação. Contudo, a restrição espacial juntamente com o campo elétrico local podem atuar nos processos de adsorção e catálise, gerando propriedades únicas (CHAI *et al.*, 2021).

A topologia de rede da zeólita também causa influência significativa na reatividade do catalisador. Por exemplo, apesar da estrutura do sítio ativo em Cu-MOR e Cu-ZSM-5 ser a mesma, a reatividade geral é diferente. Essa diferença pode estar relacionada com a temperatura de redução do sítio de cobre e a temperatura de ativação do metano nos diferentes materiais. Além disso, as condições de reação, presença do oxidante e impurezas também podem afetar na redução do sítio ativo (MIZUNO *et al.*, 2021).

Zeólitas do tipo faujasitas são conhecidas desde a década de 50 e tornaram-se uma das mais utilizadas comercialmente devido às suas propriedades de adsorção, separação e catálise (CHANDA *et al.*, 2018). Elas são amplamente utilizadas no craqueamento catalítico, pertencendo ao grupo de poros grandes. De acordo com sua razão molar Si/Al, as zeólitas FAU podem ser denominadas zeólita X (abaixo de 1,5) e zeólita Y (acima de 1,5). Além dos poros grandes, estas zeólitas apresentam sistema microporoso tridimensional e alto teor de alumínio, que

consequentemente proporciona um grande número de lados ácidos. Um cristal de zeólita FAU convencional exibe uma morfologia octaédrica e uma estrutura cristal cúbica (MATSUDA *et al.*, 2019). Estruturalmente, a FAU obtém uma simetria de centro de inversão (WANG *et al.*, 2021). Na Figura 4 é possível observar a estrutura da zeólita FAU.

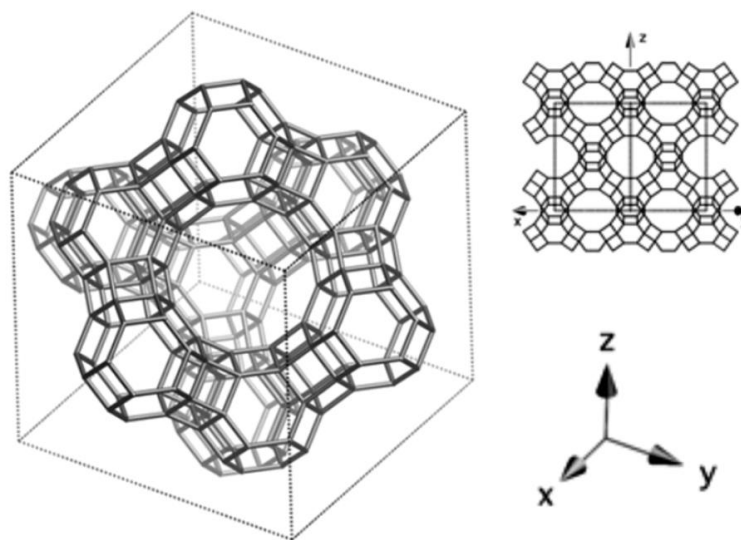


Figura 4. Estrutura da zeólita FAU (Fonte: VERBOEKEND *et al.*, 2016).

As Faujasitas do tipo X são utilizadas industrialmente como trocador iônico, peneira molecular e adsorvente, devido sua grande capacidade de troca catiônica. Porém, esta forma não apresenta estabilidade viável para uso catalítico. Assim sendo, a forma Y foi concebida como uma variante menos ácida e mais estável, que ao contrário da X pode ter sua razão Si/Al ajustada através de tratamentos com vapor e/ou ácido, mantendo em grande parte sua cristalinidade. Esses fatores tornaram a zeólita Y um destaque como catalisador em diversas aplicações petroquímicas, exibindo atividade e seletividade notáveis (VERBOEKEND *et al.*, 2016).

Os cátions extraestruturais na FAU podem formar vários sítios, como é possível observar na Figura 5. Através de troca iônica simples esses sítios podem ser ocupados por metais de transição, que apresentam certa mobilidade, sofrendo mudanças dinâmicas sob várias condições de tratamento. Essa é uma das grandes dificuldades na identificação dos verdadeiros sítios ativos para adsorção e catálise (LI *et al.*, 2022).

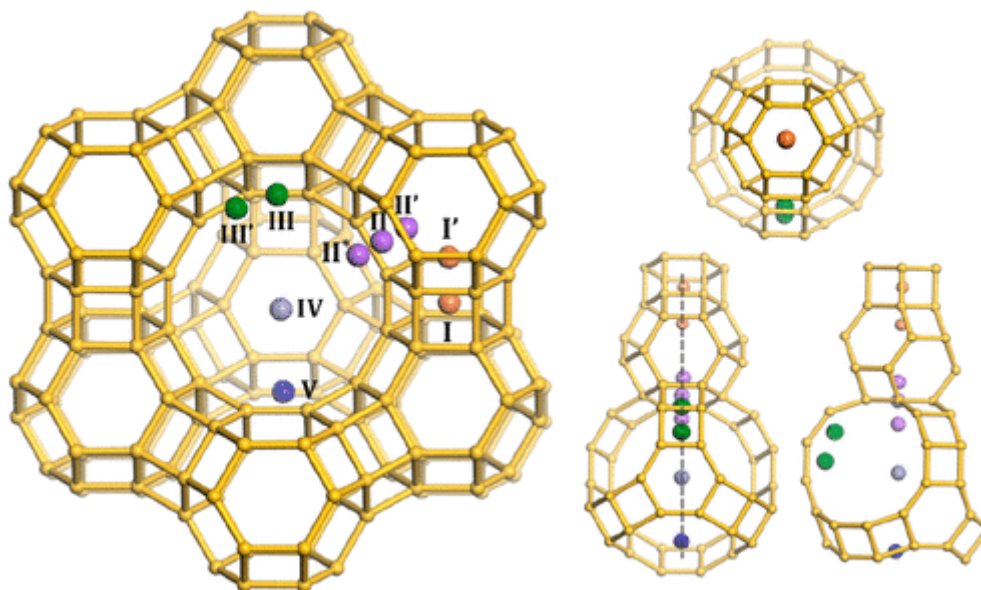


Figura 5. Sítios catiônicos típicos para a estrutura topológica da FAU (Reproduzido com permissão de LI et al. Copyright {2022} American Chemical Society).

Diferentes quantidades de metais podem ser inseridos na zeólita ajustando algumas condições de troca, como concentração da solução, duração e temperatura da troca. Após essa etapa, a calcinação torna-se necessária a fim de decompor os ligantes originais dos precursores dos íons de metais de transição, e estes são coordenados ao oxigênio estrutural no  $[AlO_4]^-$ . Entretanto, a migração de íons metálicos para cavidades menores da zeólita e a formação de agregados durante a calcinação são praticamente inevitáveis, ocorrendo uma mistura de íons isolados em diferentes locais, além de vários graus de agregação. Dessa forma, não é possível obter uma distribuição uniforme dos sítios formados (LI *et al.*, 2022). Apesar disso, zeólitas FAU carregadas com metais são amplamente estudadas já que suas propriedades podem ser ajustadas a diversas reações e muitos pesquisadores tem utilizado estudos teóricos para revelar características dos centros catalíticos (SANGTHONG; SIRIJARAENSRE, 2022).

### 3.6. Cobre e formação de sítios ativos

Inspirados na enzima MMO, que possui centros metálicos responsáveis pela ativação e conversão do metano, estudos de uso de zeólitas trocadas com sítios metálicos oxidados têm sido desenvolvidos (PICININI *et al.*, 2019). Existem duas formas de MMO, uma solúvel em água contendo ferro e outra particulada ligada à membrana, contendo cobre. Porém, embora os sítios de ferro nas zeólitas apresentem alta capacidade reativa para a oxidação de metano a metanol, sua



ativação é limitada a alguns oxidantes, como o  $N_2O$  e  $H_2O_2$  (HAMMOND et al., 2012).

Contudo, a enzima de cobre na MMO é a mais eficiente, capaz de catalisar a oxidação a uma taxa aproximada de uma molécula de metano por segundo por enzima. Um ciclo catalítico para a enzima foi proposto (Figura 6), em que um *cluster* contendo três Cu(I) é ativado por  $O_2$ , e ocorre a transferência do átomo de oxigênio para o metano. Então, o catalisador é regenerado por uma molécula de  $H_2O_2$  produzido pela reação (WANG *et al.*, 2017).

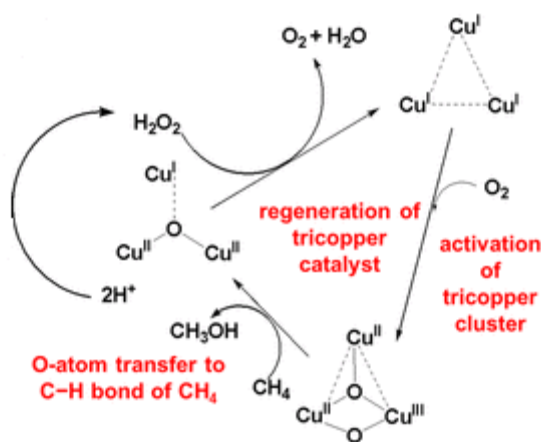


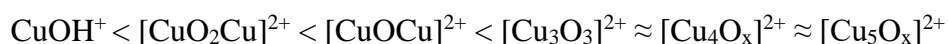
Figura 6. Ciclo catalítico proposto para MMO de cobre com ciclo redox  $O_2/H_2O_2$  (Reproduzido com permissão de WANG et al. Copyright {2017} American Chemical Society).

Com isso, há aproximadamente 15 anos, o uso de cobre em zeólitas foi desenvolvido, sendo estes íons tipicamente introduzidos através de troca iônica (TOMKINS *et al.*, 2017; ADEYIGA *et al.*, 2021). Picinini *et al.* (2019) prepararam amostras de Cu-MOR por troca iônica e impregnação, e ao ativá-las com oxigênio perceberam que as zeólitas precursoras (sem a presença de metal) não exibiram atividade, evidenciando a importância do metal na preparação do catalisador. Além disso, as zeólitas preparadas por troca iônica apresentaram rendimentos de metanol superiores às preparadas via impregnação, favorecidos pelo teor de cobre.

Cu-Zeólitas foram as primeiras ativadas em oxigênio a  $450^\circ C$  e, posteriormente resfriadas a  $200^\circ C$ . Nessa temperatura ocorre a reação com o metano na ausência de oxigênio, o que evita a superoxidação. Após a reação, o metanol pode ser

extraído de maneira *offline* com água ou *online* com vapor de água. O desenvolvimento da extração *online* foi uma descoberta importante porque permitiu executar diversos ciclos de forma sucessiva. Entretanto, a fim de tornar o processo viável, pesquisas recentes se concentraram em promover essa conversão de forma isotérmica, porém os resultados obtidos a baixas temperaturas (~200°C) não foram satisfatórios. Com isso, iniciou-se a busca por zeólitas estáveis e seletivas, que permitem o uso do processo isotérmico em temperaturas mais altas (<350°C), a fim de proporcionar um melhor rendimento de metanol (TOMKINS *et al.*, 2017). Sushkevich e Bokhoven (2019) propuseram o uso da CuFAU na oxidação do metano a metanol de forma isotérmica. A reação à 360°C forneceu rendimento de  $88 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  em múltiplos ciclos a fim de evitar oscilações de temperatura e pressão. Este resultado pode ser comparado aos obtidos para as zeólitas mais ativas trocadas com cobre como a mordenita, empregando variação de temperatura. Ao aumentar a pressão do sistema para 15 bar, o rendimento aumentou ainda mais, resultando em  $360 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Esse resultado apresentou o rendimento de metanol mais alto alcançado sobre zeólita com troca de cobre para um ciclo.

A obtenção do metanol de forma direta a partir do metano, segue com a quebra da ligação C-H do metano, formando um C1 intermediário ligado à superfície, que pode ser desorvido como metanol na presença de água ou oxidado a CO<sub>2</sub> pelo oxidante (DINH *et al.*, 2019). Apesar dos complexos catiônicos de cobre em microporos de zeólitas apresentarem eficiência catalítica nessa oxidação seletiva, os sítios ativos responsáveis por esse processo ainda não foram totalmente compreendidos. Inicialmente, acreditava-se que as espécies binucleares de cobre, do tipo  $[\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}]^{2+}$ , eram as maiores responsáveis pela oxidação do metano a metanol. No entanto, ao decorrer do tempo, também foram detectadas espécies monoméricas  $[\text{Cu}(\mu\text{-O})\text{Cu}]^{2+}$  e triméricas  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ , além de outros aglomerados de óxido de cobre, participando dessa reação. Estudos de DFT mostraram que os sítios de cobre seguem a seguinte ordem de atividade (VOGIATZIS *et al.*, 2017):



Ikuno *et al.* (2019) propõem que a formação dos aglomerados ativos de cobre ocorre através de uma série de etapas elementares mostradas na Figura 7, válidas para a formação do *cluster* ativo a partir de amostras de Cu-MOR.

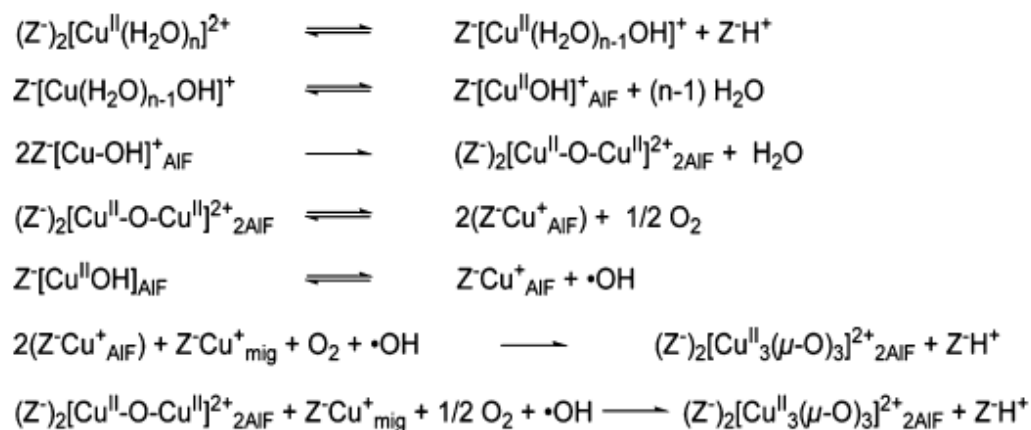


Figura 7. Etapas de reação propostas para a formação de aglomerados de cobre em CuMOR (IKUNO *et al.*, 2019).

Esses sítios ativos sofrem redução durante a reação com metano formando  $Cu^I$  e metanol, e sua formação é influenciada pela topologia da zeólita, sua razão Si/Al, carga de cobre e natureza do contra-cátion. A etapa de ativação é responsável pela formação dos complexos de cátions oxidados, ocorrendo quando as espécies de  $Cu^+$  rompem a ligação entre oxigênios através da doação de elétrons, e há a formação de espécies ativas com  $Cu^{2+}$  (PASSINI, 2021; SUSHKEVICH *et al.*, 2020). A Figura 8 apresenta uma via de reação detalhada envolvendo o intermediário  $CuOOH$ .

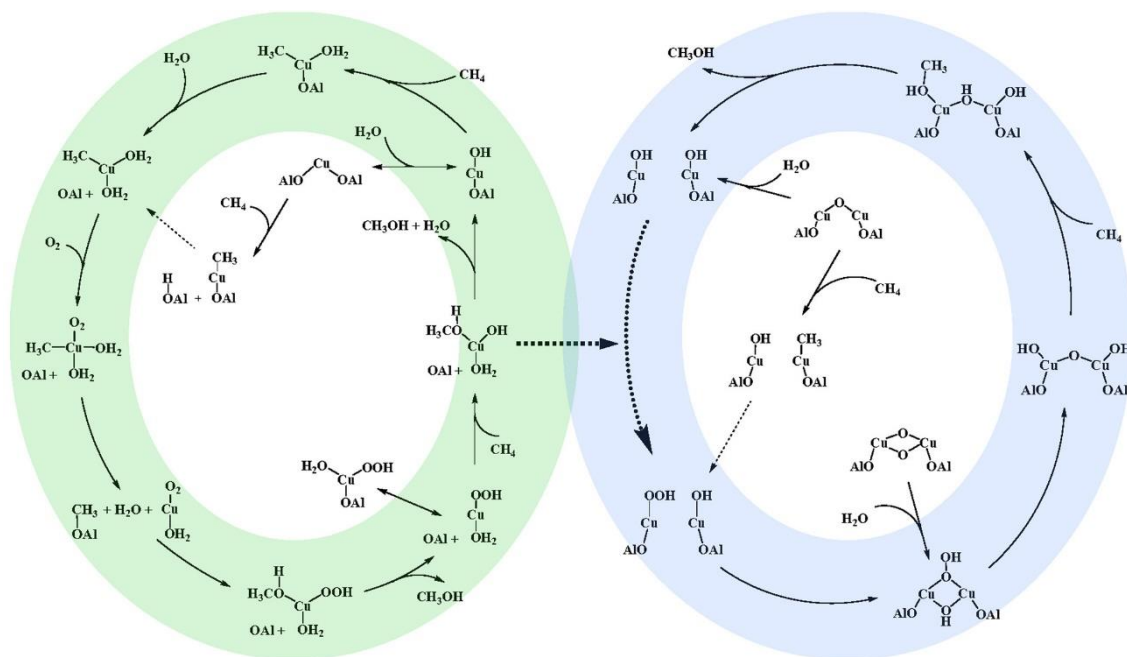


Figura 8. Via de reação da oxidação do metano a metanol sobre um monômero de CuOH e dímero (Reproduzido com permissão de CHAI et al. Copyright {2021} American Chemical Society).

Sushkevich *et al.* (2017) também propuseram um mecanismo de oxidação do metano em centros ativos de óxido de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  seguido da reoxidação a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  com água formando hidrogênio, como descrito na Figura 9. O confinamento eletrônico proporcionado pelas zeólitas permite que ocorra essa redução parcial de  $\text{Cu}(\text{II})$  a  $\text{Cu}(\text{I})$ , impedindo a redução posterior de  $\text{Cu}(\text{I})$  a cobre metálico inativo (CHAI *et al.*, 2021).

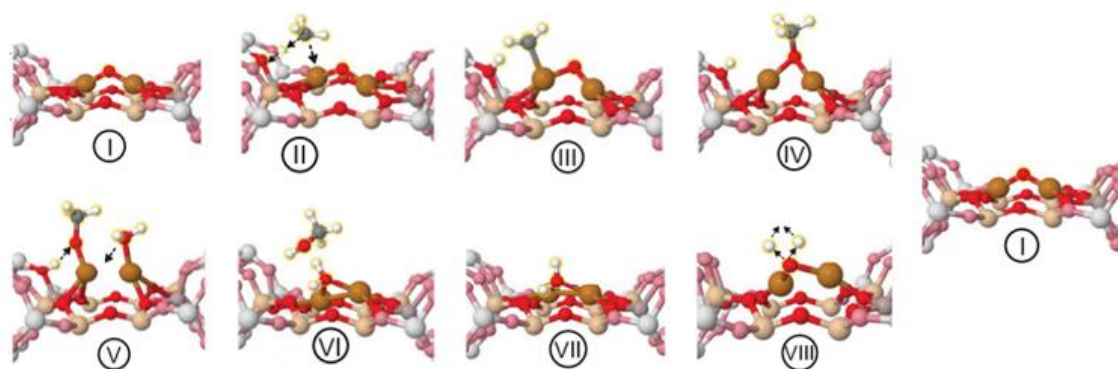


Figura 9. Mecanismo de oxidação parcial do metano a metanol em sítio ativo de cobre (Fonte: Adaptado de SUSHKEVICH et al., 2017).

No esquema apresentado pela Figura 9 é possível observar o oxigênio reativo no núcleo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$  (I) que ao reagir com metano (II) quebra a ligação C-H formando  $\text{CH}_3$  ligado a um átomo de cobre e um  $\text{H}^+$  é absorvido pela estrutura da

zeólita formando um sítio de Brønsted (III). Posteriormente, forma-se uma espécie metóxi (IV) e ambos os centros de cobre são reduzidos a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . A adição de água relaxa o sistema e facilita a reação do sítio de Brønsted com as espécies metoxi (V) para produzir metanol e  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}_2\text{-Cu}^{\text{I}}$  (VI). Por fim a dessorção de metanol é seguida pelo processo de redução de dois elétrons (VII), levando a formação de hidrogênio molecular (VIII) e a regeneração do sítio ativo original. Para Woertink et al. (2009) a quebra da ligação C-H do metano ocorre no sítio ativo em ponte  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ , formando a espécie metóxi e o complexo  $[\text{Cu-OH-Cu}]^{2+}$ , no qual a forte ligação do O-H ajuda a conduzir a reação, se ligando posteriormente ao radical metil, resultando em  $2\text{Cu}^{\text{I}}$ .

Li et al. (2016) estudaram os sítios ativos e mecanismos de oxidação seletiva de metano a metanol em catalisadores Cu/ZSM-5. Foi possível perceber que os sítios trinucleares de Cu são os mais estáveis neste catalisador quando ativados por calcinação, já complexos binucleares são favorecidos sob atmosfera pobre em  $\text{O}_2$ . Estes clusters afetaram a reação de conversão de metano a metanol, em que os sítios binucleares de cobre reagiram estequiometricamente com metano produzindo grupos metoxi fortemente ligados nos microporos da zeólita. Já os trinucleares favoreceram a conversão direta de metano a metanol coordenado com o complexo de Cu parcialmente reduzido. Concluindo que os aglomerados trinucleares em Cu-ZSM-5 apresentam forte potencial para a conversão direta de  $\text{CH}_4$  em  $\text{CH}_3\text{OH}$  a baixa temperatura.

Embora os complexos trinucleares de cobre  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  tenham se mostrado sítios ativos importantes para oxidação do metano a metanol, ainda não se sabe ao certo como esses sítios agem nessa transformação (VOGIATZIS et al., 2017). Isso porque, apenas uma pequena fração do total de sítios de cobre na zeólita são ativos para formação do metanol. Por consequência, análises como EXAFS não conseguem distinguir quais sítios de cobre contribuem na reação ou são apenas expectadores (WOERTINK et al., 2009). Análises como Espectroscopia RAMAN, UV-vis e cálculos DFT têm sido técnicas empregadas para determinação dessas espécies.

Mizuno et al. (2021) utilizaram a Espectroscopia UV-vis de refletância difusa *in situ*, em que espectros foram coletados em diversas temperaturas nas etapas de ativação e reação. Para evidenciar as espécies que participaram da reação, os

espectros obtidos sob corrente de metano foram subtraídos dos espectros das amostras ativadas nas respectivas temperaturas. Os espectros foram convertidos com a função Kubelka-Munk (espectro de refletância difusa) e deconvoluídos em sub-bandas pela aplicação de funções gaussianas. A Figura 10 mostra os espectros DR UV-vis *in situ* de Cu-MOR em diferentes temperaturas obtidos por Mizuno *et al.* (2021).

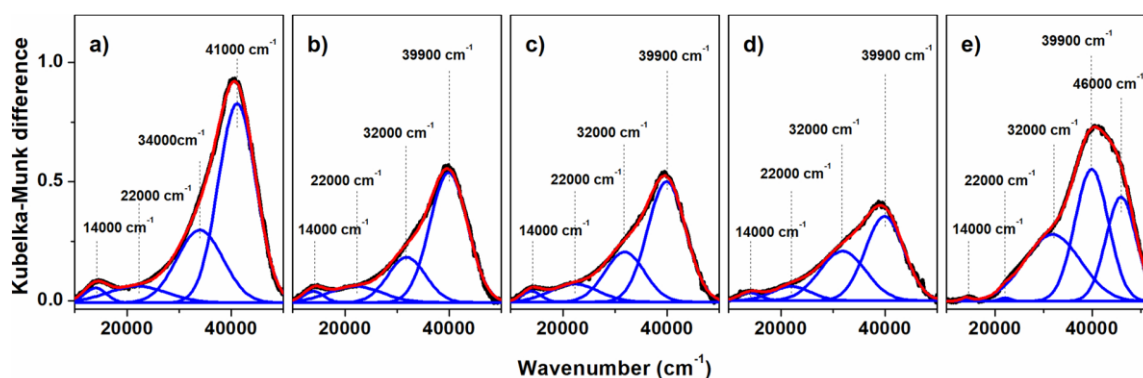


Figura 10. Espectros DR UV-vis *in situ* de metano para CuMOR e o ajuste gaussiano correspondente: (a) 150°C; (b) 225°C; (c) 250°C; (d) 300°C; (e) 350°C. Os espectros foram subtraídos dos obtidos para as amostras calcinadas por 1 hora sob fluxo de O<sub>2</sub> a 450°C (Fonte: MIZUNO *et al.*, 2021).

Os espectros revelam espécies de Cu com características de absorção em 14000, 22000, 32000, 34000, 39900, 41000 e 46000 cm<sup>-1</sup>. A banda em 22000 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à espécie ativa [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>, que foi estável até 300°C e quase desapareceu quando a temperatura atingiu 350°C, mostrando que a variação de temperatura exerce influência sobre essa espécie. Já as bandas em 14000 cm<sup>-1</sup> foram consideradas referente a sítios isolados de Cu<sup>2+</sup>, que diminuíram significativamente a 350°C, surgindo então uma banda em alta energia (46000 cm<sup>-1</sup>), associada a redução de espécies isoladas de Cu<sup>2+</sup> por CH<sub>4</sub> em altas temperaturas. As bandas em 32000 e 34000 cm<sup>-1</sup> podem ser consideradas como resultado de várias espécies de aglomerados de cobre-oxo. Já as bandas em torno de 40000 cm<sup>-1</sup> englobam os íons Cu<sup>2+</sup> após a remoção de água da primeira esfera de coordenação, estabilizados devido à forte interação com os átomos de oxigênio da estrutura (MIZUNO *et al.*, 2021).

Pesquisas realizadas por Adeyiga *et al.* (2021) a partir de cálculos TDA-DFT (dependentes do tempo), reproduziram os espectros de UV-vis dos sítios ativos de cobre após reação com metano em zeólitas Cu-ZSM-5. Bandas na região de 23000 a 38000 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas a espécies correspondentes ao rebote do

grupo metil para um átomo  $\mu$ -oxo do sítio ativo ou remotamente na troca de um próton de ácido de Brønsted, podendo essas espécies serem trímeros de cobre. Também foram obtidas bandas em torno de  $22000\text{ cm}^{-1}$  associadas a dímeros de cobre. Ambos resultados fornecendo concordância com os espectros experimentais.

Pesquisas recentes continuam buscando o aprimoramento de catalisadores e otimização da reação, a fim de tornar o processo viável. Hussain *et al.* (2023) visaram examinar como o método de adição de cobre no catalisador Cu-MOR, o tempo de contato e a temperatura de ativação podem afetar o rendimento de metanol. A técnica de impregnação de cobre por umidade facilitou a dispersão das partículas, levando ao melhoramento do desempenho catalítico. Após o contato com metano, em 10 minutos de reação o catalisador produziu  $26,5\ \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ . Essa produção continuou aumentando nos primeiros 60 minutos, atingindo um máximo de  $64,6\ \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , porém após esse tempo apresentou redução constante. A temperatura de ativação também impactou a geração de metanol, em que a temperatura ótima foi atingida a  $400^{\circ}\text{C}$  com  $83,3\ \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Inclusive, foi possível constatar que o aumento do volume de água na etapa de extração de 5 para 20 mL resultou um aumento significativo do metanol extraído, evidenciando que as condições dessa etapa exercem influência sobre o processo e também precisam ser otimizadas.

Guan *et al.* (2023) mostraram que a água pode converter espécies inativas de cobre em espécies ativas na etapa de ativação, indicando que ao dissociar, a água converte  $\text{ZCu}^{\text{II}}\text{Z}$  em  $\text{ZCu}^{\text{II}}\text{OH}$ , produzindo um sítio ácido de Brønsted (ZH). Nesse caso, água foi adsorvida pela zeólita Cu-MOR após a etapa de calcinação, como tratamento adicional de síntese. Com isso foi possível aumentar o rendimento de 36 para  $92\ \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , demonstrando como o ajuste das espécies de cobre podem influenciar no projeto de catalisadores altamente ativos.

Resultados obtidos por Wieser *et al.* (2023) demonstram efeitos favoráveis do aumento da temperatura e pressão na diminuição do tempo de ciclo para Cu-Ômega. Além disso, maiores temperaturas proporcionaram maiores rendimentos, com máximo de  $277\ \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  a  $275^{\circ}\text{C}$  e 1 bar. Os autores destacaram também que, diminuir o tempo de cada etapa do ciclo, mesmo que os rendimentos caíam, pode trazer grandes benefícios na produtividade. Nesse trabalho eles

conseguiram obter uma produtividade potencial máxima de  $1040 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$ , sendo este valor um terço do valor industrialmente atrativo. Com isso, a importância não deve ser apenas na maximização do rendimento do produto dessorvido, mas também no entendimento de cada fase do processo. Pois, pode ser possível alcançar uma meta industrialmente atrativa (cerca de  $3000 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) usando uma abordagem cíclica, através de uma combinação de melhoria do processo e do material.

Embora diversos avanços tenham sido obtidos na otimização do processo de oxidação direta de metano a metanol e o uso de catalisadores de cobre ofereça vantagens significativas, os sistemas contínuos de produção permanecem pouco explorados e aplicações práticas requerem uma maior compreensão (DINH *et al.*, 2019). Segundo Lange *et al.* (2019), para que o processo cíclico de oxidação direta de metano em metanol atinja um desempenho promissor é necessário buscar o aumento da produtividade ( $>10 \text{ g}_{\text{metanol}} \cdot \text{kg}_{\text{catalisador}}^{-1}$ ) com alta seletividade, a diminuição do tempo de ciclo ( $<10 \text{ min}$ ), além de catalisadores com menores custos e de longa vida útil. Com esse propósito, pesquisadores da área continuam na busca por oxidantes e catalisadores com alta disponibilidade e baixo custo, além da otimização das variáveis do processo, como pressão e temperatura.

### **3.7. Influência da pressão e do oxidante na oxidação direta de metano a metanol**

#### **3.7.1. Pressão**

Já é possível concluir que o rendimento do metanol e a seletividade de oxidação parcial aumentam com a pressão de metano e água, permitindo a participação de espécies de cobre menos reativas. Propõe-se que a ativação de C-H seja a etapa limitante da conversão, e ao aumentar a pressão do metano, mais sítios participem da reação (TOMKINS *et al.*, 2016; TOMKINS *et al.*, 2017; DINH *et al.*, 2019). Porém, estudos mais aprofundados no assunto ainda são escassos.

A zeólita Cu-ZSM-5 é caracterizada por possuir apenas o sítio  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  participando da reação. Por isso, esse material não seria capaz de produzir metanol de forma isotérmica a baixa temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) e pressão ambiente,



consequência da não formação do sítio ativo. No entanto, aumentando a pressão do metano, foram obtidos  $17,7 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  a 30 bar de metano sob condições isotérmicas. De forma semelhante, a zeólita Cu-Y apresentou rendimento insignificante após ativação em alta temperatura e reação a 50 mbar de metano e  $200^\circ\text{C}$ . Porém, forneceu  $10,5 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  após reação isotérmica ( $200^\circ$ ) com metano a 32 bar. Além disso, rendimentos comparáveis em alta temperatura, podem apresentar rendimentos diferentes em pressão elevada a depender da zeólita em questão (TOMKINS *et al.*, 2017).

Tomkins *et al.* (2016) avaliaram o efeito da pressão de oxigênio e metano na produtividade de metanol. Apesar do aumento da pressão de oxigênio na ativação ter causado uma redução na quantidade de metanol, o aumento da pressão de metano causou efeito contrário. A ativação da zeólita Cu-MOR a  $450^\circ\text{C}$  em 1 bar de oxigênio, rendeu 45,3, 84,1 e  $103,3 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  usando 1, 6 ou 36 bar de metano, respectivamente. Posteriormente, ciclos isotérmicos a  $200^\circ\text{C}$  foram realizados, com ativação em 1 bar de oxigênio e reação em 6 bar de metano, com rendimento estável de metanol de aproximadamente  $20 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  ao longo de diversos ciclos. Os autores sugerem que o aumento de produtividade com a pressão pode decorrer dos aglomerados menos reativos de cobre, que só são reduzidos em altas pressões de metano. Esses resultados trazem alternativas importantes no aumento de produtividade e simplificação do processo.

Álvarez *et al.* (2022) avaliaram a influência da pressão de metano no rendimento de metanol a partir de Cu-MOR. Para o processo a zeólita foi ativada sob fluxo de ar a  $450^\circ\text{C}$  por 4 h, seguindo para a quimissorção de metano a  $200^\circ\text{C}$  por 4 h, finalizando com a dessorção *online* do metanol com vapor. Os experimentos mostraram que a pressão parcial do metano tem influência positiva na produtividade e seletividade de metanol. Produtividade e seletividade máximas foram alcançadas a 60 kPa, com valores respectivos aproximados de  $70 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  e 10%. A dependência da produtividade de metanol com a pressão sugere que as reações são reversíveis, caso contrário as reações dependeriam apenas da quantidade das espécies ativas de cobre. O equilíbrio das espécies metoxi foi modelado pela isoterma de Langmuir, demonstrando que a seletividade do equilíbrio do metanol só pode ser aumentada pelo aumento da pressão parcial do metanol, de modo que o equilíbrio da reação seja deslocado

tanto para a reação de formação do metanol, quanto para a reação de superoxidação a  $\text{CO}_2$ . Além disso, o tempo de quimissorção teve grande impacto nas produtividades, que só alcançou o equilíbrio após 60 min, provavelmente pela formação das espécies metoxi acontecer de forma lenta.

### 3.7.2. Oxidante

Embora resultados promissores tenham sido obtidos na reação gasosa de oxidação direta a metanol com diferentes oxidantes, o oxigênio tem sido o mais usado por ser barato e não tóxico. O peróxido de hidrogênio, por exemplo, é mais adequado para processos industriais em batelada, devido seu alto teor de oxigênio ativo, formação de água como subproduto único e geração eletroquímica simples (ANDRADE *et al.*, 2023). Mas, apesar de ser um oxidante alternativo, apresentou baixo rendimento e seletividade na oxidação cíclica de metano a metanol, além de possuir valor econômico superior ao  $\text{CH}_3\text{OH}$  (TOMKINS *et al.*, 2017).

Zhou *et al.* (2022) utilizaram uma vazão de vapor d'água e hélio de  $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  como oxidante, na conversão direta de metano em metanol com Cu-CHA, a  $400^\circ\text{C}$  e 30 min. Foi possível o alcance de rendimento máximo de  $189,9 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$  a  $350^\circ\text{C}$ . O aumento da temperatura de reação de  $200^\circ\text{C}$  para  $350^\circ\text{C}$  aumentou a taxa de conversão de metano e desencadeou a reatividade de mais espécies de cobre. Nesse caso, espécies de aglomerados de cobre exibiram reatividade a  $200^\circ\text{C}$ , enquanto espécies de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}$  e íons  $\text{Cu}^{2+}$  isolados apresentaram reatividade em temperaturas acima de  $300^\circ\text{C}$ .

Apesar da água ser um bom substituinte do oxigênio molecular, seu uso deve ser moderado. Pois, embora as zeólitas apresentem estabilidade hidrotérmica, um elevado volume de água a alta temperatura pode ocasionar o processo de desaluminização. Nesse caso, pode ocorrer a quebra das ligações Si-OH-Al por hidrólise, e consequente extração de átomos de alumínio da estrutura. Isso resulta na formação de espécies de alumínio fora da rede, diminuindo a acidez do catalisador. Além disso, sob condições severas de desaluminização, a extração excessiva de alumínio pode remover também alguns átomos de silício. Com isso, mesoporos e defeitos estruturais são desenvolvidos, diminuindo a estabilidade estrutural, causando amorfização total ou parcial da estrutura (SIMANCAS *et al.*, 2021).

Woertink *et al.* (2009) obtiveram a formação dos mesmos sítios ativos na zeólita Cu-ZSM-5 utilizando  $N_2O$  ou  $O_2$  como oxidantes, com formação dessas espécies em temperaturas de  $100^\circ C$  e  $175^\circ$ , respectivamente. Porém, o  $N_2O$  é mais utilizado em zeólitas contendo ferro como íon formador dos sítios ativos. Os sítios de ferro necessitam de oxidantes mais fortes que o  $O_2$  para sua ativação e o oxigênio formado durante a decomposição do  $N_2O$  consegue ativar facilmente os sítios de ferro (STAROKON *et al.*, 2013). Uma explicação para o uso não frequente de  $N_2O$  em zeólitas de cobre, é que o átomo de oxigênio desse oxidante tem pouca afinidade com cátions de Cu, favorecendo a ocorrência de reações secundárias (McMULLIN *et al.*, 2013). Anderson e Tsai (1987) utilizaram  $N_2O$  para oxidar a zeólita Cu-FeZSM-5 na oxidação de metano a metanol, porém altas temperaturas foram necessárias para que a reação ocorresse, causando perda de seletividade e conversões quase desprezíveis.

Substituir oxigênio por NO também já foi proposto, apresentando rendimento de  $0,63 \mu mol_{metanol} \cdot g_{cat}^{-1}$  após extração *online* e reação isotérmica a  $150^\circ C$ . Além de promover um baixo rendimento, esse oxidante apresenta custo elevado e alta toxicidade, com efeitos semelhantes ao CO. Fatores chave para inviabilizar seu uso (SHEPPARD *et al.*, 2014).

Embora amplamente utilizado, o uso do oxigênio molecular como oxidante também oferece uma desvantagem significativa. A mistura de metano e oxigênio é explosiva e um teor de oxigênio acima de 10% na corrente de metano é muito próximo dos limites de explosão (RYTZ; BAIKER, 1991). Por isso, com o uso de oxigênio, após a etapa de ativação, limpeza com gás inerte deve ser realizada antes de iniciar a reação com fluxo de metano. Esse procedimento é realizado para garantir a segurança do processo, evitando que metano e oxigênio se misturem, porém aumenta o tempo de ciclo.

Pesquisas mais atuais têm testado o uso do  $CO_2$  como agente oxidante. Foi possível converter metano em metanol em estruturas tipo MOF, porém apresentou menor rendimento em comparação ao obtido com uso de  $O_2$ . Entretanto, apresentou a vantagem de não diminuir significativamente a área superficial do material, aumentando seu tempo de vida e permitindo utilizar dois gases de efeito estufa como reagentes ( $CO_2$  e  $CH_4$ ) (ANDRADE *et al.*, 2023). Abordagens semelhantes têm sido desenvolvidas por Bueno *et al.* (2021), que patentearam um

processo cíclico com CO<sub>2</sub> na oxidação seletiva de metano a metanol sob condições suaves utilizando Cu-zeólitas. Além de permitir a mitigação dos dois principais gases causadores do efeito estufa, o uso de CO<sub>2</sub> como oxidante nessa reação, elimina os riscos de explosão e a etapa de limpeza, reduzindo o tempo de ciclo.

### **3.8. Oxidação contínua direta de metano a metanol**

A crescente disponibilidade de gás natural em locais remotos torna a transformação direta de metano em metanol muito importante. A metodologia atual requer custos elevados e não é viável nessa situação. Entretanto, apesar das incessantes buscas, nenhum sistema de conversão direta ainda foi capaz de proporcionar rendimento competitivo a tecnologia convencional (DINH *et al.*, 2019).

Em 2005 um avanço importante foi alcançado nessa área, com o desenvolvimento do sistema químico de forma cíclica para conversão de metano em metanol sob zeólitas contendo cobre ou ferro. Dessa maneira, o intermediário da reação fica preso na superfície do material ativo evitando sua oxidação consecutiva. Assim como descrito nos tópicos anteriores, Cu-zeólitas são capazes de catalisar a reação direta de metano em metanol na fase gasosa em condições amenas. Porém, embora altamente seletivos, todos os processos relatados exigem fortes oxidantes, tempos longos de ciclo e baixos rendimentos, além dos desafios na extração e recuperação do metanol formado (DINH *et al.*, 2019; LANGE *et al.*, 2019).

Grande parte das pesquisas atuais tem dado foco na identificação da estrutura das espécies ativas e na síntese de melhores catalisadores, enquanto pouca atenção é dada à otimização operacional. A influência da temperatura tem sido o principal parâmetro de otimização estudado nos últimos tempos, com destaque para o procedimento isotérmico (LANGE *et al.*, 2019). Knorpp *et al.* (2019) compararam o desempenho de uma série de zeólitas na conversão isotérmica a baixa temperatura. Esse esquema aconteceu a 200°C, com ativação em oxigênio por 1 h seguida de reação com metano a 6 bar por 30 min. As zeólitas FER, CHA, MOR e MAZ apesar de mostrarem conversão no procedimento isotérmico, o convencional, de ativação a alta temperatura, ainda apresenta desempenho

superior. Por outro lado, as zeólitas LTA e OFF que são inativas no procedimento convencional, mostraram atividade na abordagem isotérmica. Isso mostra que as relações entre estrutura e atividade observadas no procedimento convencional podem não ser replicadas no isotérmico.

A variação da pressão de metano também exerce papel importante no rendimento de metanol. Zhu *et al.* (2020) relataram um rendimento de  $56 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  utilizando Cu-ERI pelo método convencional a 30 bar de metano, superior a  $28 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  obtido a pressão ambiente. De forma isotérmica a  $300^\circ\text{C}$ , foi possível aumentar ainda mais essa quantidade, com  $147 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  obtidos a 30 bar de metano. Esse tipo de descoberta permite simplificar o processo, pois mudanças de pressão são mais simples que de temperatura em escala comercial (LANGE *et al.*, 2019).

Grande parte dos experimentos são realizados em baixa pressão parcial de metano e água. Porém, se a reação de oxidação do metano é de primeira ordem em metano, aumentando a pressão parcial de 1 para 10 bar, é possível aumentar a taxa de oxidação por um fator de 10, e assim reduzir o tempo de reação. Entretanto, a literatura não tem dedicado muita atenção ao tempo de ciclo. Que também pode ser reduzido otimizando a etapa de extração do metanol, pouco investigada. Para tornar o processo competitivo, ele precisa estar próximo ao limite da taxa de produção industrial, cerca de  $100 \text{ g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$ . Portanto, o tempo de ciclo precisa ser de aproximadamente 10 min, os materiais precisam ser baratos e duradouros e a produtividade de metanol deve estar em torno de  $10 \text{ g}_{\text{metanol}} \cdot \text{kg}_{\text{catalisador}}^{-1}$ . Ou seja, para que a taxa de produção de metanol ao longo do ciclo seja viável uma grande melhoria é necessária (LANGE *et al.*, 2019).

Para alcançar esses parâmetros, a oxidação direta do metano a metanol pode ser realizada de forma contínua, já que no processo cíclico a produtividade máxima de metanol é autolimitada em um ciclo completo. Porém, poucos estudos tem focado na abordagem contínua. De acordo com Sun *et al.* (2021), para estabelecer uma transformação direta promissora de metano a metanol, além de um processo catalítico contínuo, alguns requisitos devem ser satisfeitos. Entre estes requisitos estão a utilização de oxidantes abundantes e baratos, atingir elevada seletividade ao metanol, obter uma produção sustentável e utilizar catalisadores que apresentem boa estabilidade durante a operação.

Narsimhan et al. (2016) demonstraram o primeiro exemplo de um processo catalítico contínuo em fase gasosa para a conversão direta de metano em metanol. O sistema utilizou Cu-ZSM-5 para produzir metanol através de uma corrente gasosa contendo metano, água e oxigênio a 200°C. Embora altamente seletivo, esse processo apresentou baixa conversão (0,001%), chegando a uma taxa de metanol de  $1,81 \mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$ .

Tomkins *et al.* (2017) relataram que o rendimento máximo já obtido para um processo contínuo até aquele ano foi de  $3,12 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$ . Entretanto, Xu et al. (2021) alcançaram uma seletividade de 71,6% para o metanol com produtividade de  $242,9 \mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$ , utilizando a zeólita Cu-BEA introduzindo 10% em volume de água no sistema de reação. A reação permaneceu estável por um período de 70 horas. Na ausência de água, o oxigênio só garantiu produtividade por 10 horas. Já usando  $\text{N}_2\text{O}$  como oxidante, o uso de água não favoreceu a reação, devido seu forte efeito de adsorção competitivo que pode transformar o cátion metálico em um estado inerte.

O processo contínuo, mesmo se mostrando promissor, ainda foi pouco explorado. Sua aplicação prática necessita de compreensão para melhoria do catalisador e do processo. Segundo Dinh et al. (2019) apesar do processo cíclico operar de maneira estequiométrica, as diferenças entre a atividade e a tolerância a água em Cu-Zeólitas, sugerem que os sítios ativos para o processo contínuo podem ser diferentes. No trabalho desenvolvido pelos autores, foi alcançada uma taxa de  $18 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$  a uma pressão parcial de metano de aproximadamente 80 kPa através da zeólita Cu-SSZ-13, em corrente contendo água e metano. Dímeros de cobre foram sugeridos como sítios ativos, formados a partir da difusão de íons de cobre hidratados. Além disso, segundos eles, o excesso de cobre resultou na formação de nanopartículas de Cu, e como consequência, levou a oxidação completa de metano a  $\text{CO}_2$ . Uma possibilidade para aumentar a seletividade seria conduzir a reação em alta pressão parcial de metano e água, e usar catalisadores contendo alta densidade de sítios ácidos de Brønsted e cargas moderadas de Cu.

Koishybay e Shantz (2020) utilizaram a zeólita Cu-SSZ-13 para promover a oxidação parcial do metano em fluxo contínuo na presença de vapor d'água a 225°C. O estado estacionário foi atingido após 200 minutos de reação, com

rendimento de  $6,05 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$  ( $13,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{metanol}} / \text{mol}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}$ ). A presença de oxigênio na corrente de alimentação não alterou significativamente as taxas de formação de metanol, que permaneceram constantes sem desativação por mais de 24 horas com alimentação regular de água. Isso sugere que o oxigênio presente no metanol não é resultado da dissociação do oxigênio molecular, mas que a fonte primária é o vapor d'água. Além disso, na presença de oxigênio molecular a oxidação excessiva é favorecida formando  $\text{CO}_2$ , o que não ocorre na presença exclusiva de água. Segundo os autores, existem pelo menos dois sítios ativos de cobre diferentes que podem ser ativos por  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Na ausência de oxigênio, a formação de metanol ocorre possivelmente sobre sítios que podem ser regenerados pela água, incluindo espécies  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  e  $[\text{CuOH}]^+$ .

Pokhrel e Shantz (2023) testaram a zeólita Cu-AEI para catalisar a reação contínua de oxidação direta de metano a metanol. O rendimento de metanol permaneceu estável por 200 minutos e contínuo durante as 8 horas de reação observadas. Foi obtida uma taxa de formação máxima de  $9,82 \mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$  ( $26,9 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ), com carga de metal ideal de Cu/Al  $\sim 0,2$ , a  $225^\circ\text{C}$  e na presença de oxigênio como oxidante. Segundo os autores, a partir do momento em que o metano flui sobre o catalisador, há um transiente nos primeiros 100-200 minutos, após o qual o catalisador opera em estado estacionário. O gráfico apresentado na Figura 11 mostra os resultados obtidos pelos autores para amostras Cu-AEI.

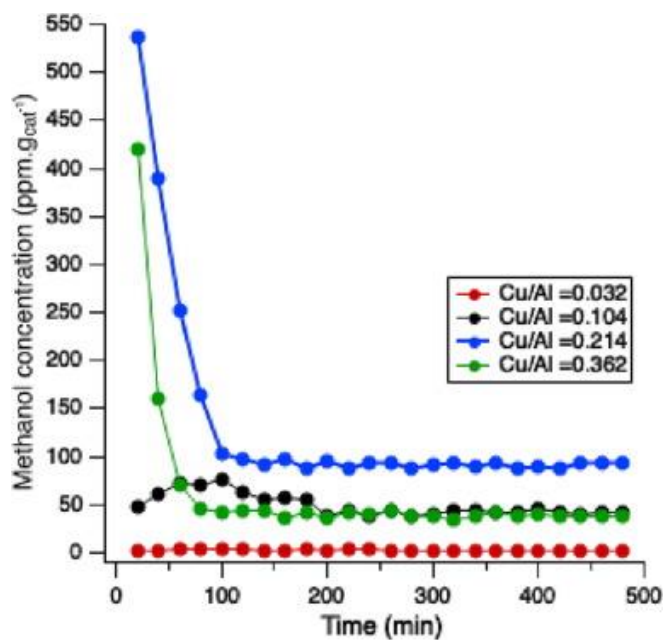


Figura 11. Rendimento de metanol versus tempo a 225°C, 400 mg de catalisador, vazão total de 40 mL/min contendo 50% CH<sub>4</sub>, 2% H<sub>2</sub>O, 250 ppm O<sub>2</sub>, em equilíbrio de He (Fonte: Pokhrel e Shantz, 2023).

### 3.9. Considerações Gerais

A muitas décadas a oxidação direta de metano em metanol tem sido um grande desafio para a catálise. Diversos trabalhos são apresentados na literatura, investigando a influência de diferentes oxidantes e catalisadores na produtividade de metanol, que pode ser realizada de forma cíclica ou contínua. A Tabela 2 apresenta um resumo das pesquisas de oxidação cíclica e a Tabela 3 de oxidação contínua de metano a metanol, apresentadas ao decorrer dessa revisão.



Tabela 2. Resumo de literaturas sobre a oxidação cíclica direta de metano a metanol a partir de zólitas de cobre.

<b>Zeólita</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Metanol (<math>\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}</math>)</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Referência</b>
<b>CuMOR</b>	450	1	45,3	O <sub>2</sub>	Tomkins et al. (2016)
		6	84,1		
		36	103,3		
<b>CuFAU</b>	360	1	88	O <sub>2</sub>	Sushkevich e Bokoven (2019)
		15	360		
<b>CuERI</b>	200	30	56	O <sub>2</sub>	Zhu et al. (2020)
	200	1	28		
	300	30	147		
<b>CuMOR</b>	200	0,6	70	Ar	Álvarez et al. (2022)
<b>CuMOR</b>	400	1	83,3	O <sub>2</sub>	Hussain et al. (2023)
<b>CuMAZ</b>	275	1	277	O <sub>2</sub>	Wieser et al. (2023)

Tabela 3. Resumo de literaturas sobre a oxidação contínua direta de metano a metanol a partir de zólitais de cobre.

<b>Zeólita</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Metanol (<math>\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}</math>)</b>	<b>Gases de Alimentação</b>	<b>Referência</b>
<b>Cu-ZSM-5</b>	200	1,81	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	Narsimhan et al. (2016)
<b>Cu-SSZ-13</b>	270	18	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Dinh et al. (2019)
<b>Cu-SSZ-13</b>	225	6,05	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Koishybay e Shantz (2020)
<b>Cu-BEA</b>	320	242,9	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	Xu et al. (2021)
<b>Cu-CHA</b>	350	189,9	H <sub>2</sub> O/He	Zhou et al. (2022)
<b>Cu-AEI</b>	225	9,82	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> /He	Pokhrel e Shantz (2023)

A oxidação seletiva do metano em metanol continua sendo um grande desafio para a química catalítica. Mesmo que ainda não se tenha atingido um rendimento industrialmente favorável após tantas décadas de pesquisa, tendo como base as discussões apresentadas nesta revisão, melhorias do processo vem indicando que brevemente esse objetivo pode ser alcançado. Embora pouco explorado, o processo contínuo é atualmente o mais promissor para que isso se torne possível. Contudo, propor um processo catalítico de produção contínua na ausência de oxigênio surge como uma inovação para a área, permitindo a oxidação direta do metano a metanol de maneira simples, com baixos riscos explosivos e menores possibilidades de oxidação total do metano.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparo do Catalisador

A zeólita Faujasita foi obtida de forma comercial na forma sódica com razão Si/Al = 2,6 (NaFAU, Upon). Esse material foi submetido a troca iônica com solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de nitrato de cobre (Sigma 99,9%) por 24 horas em agitação constante e temperatura ambiente, utilizando 100 mL de solução para cada grama de zeólita. Após a troca iônica, o sólido foi filtrado com água deionizada e seco em estufa a 110°C por 24 horas. O material foi peletizado, sua granulometria foi ajustada para 35 a 100 Tyler através de peneira e posteriormente, ele foi calcinado a 500°C por 4 horas em fluxo de ar seco para tratamento térmico (SUSHKEVICH; van BOKHOVEN, 2019; MIZUNO *et al.*, 2021).

### 4.2. Caracterização dos catalisadores

#### 4.2.1. Difração de Raios X

A difração de Raios X está baseada na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Essa é uma técnica não destrutiva usada para analisar propriedades físicas, como composição de fase, estrutura do cristal e orientação das amostras de pó, sólidos e líquidos. Em um difratômetro de raios X, diferentes fases cristalinas fornecem diferentes padrões de difração. Essa análise desempenha um papel importante na caracterização de catalisadores, pois permite a identificação de estruturas e fases cristalinas presentes no material (WUÓ, 2010).

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) após a troca iônica para avaliação da cristalinidade e pureza. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar. Para análise foi utilizado um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance Eco, com radiação K $\alpha$ Cu operando à 25 mA e 40 kV, distância de 2 $\theta$  e variação do ângulo de 5 a 90°, com passo de 0,02, operando em uma geometria Bragg-Bretano. A mesma análise foi realizada com o catalisador pós reação para verificar a estabilidade do material.

#### **4.2.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X**

No experimento de FRX, a amostra é excitada através de um feixe primário de raios x. Posteriormente, os elementos presentes na amostra absorvem os fótons decaindo e emitindo uma fluorescência característica. A fluorescência emitida (feixe secundário) é detectada e classificada de acordo com sua energia. Dessa forma, essa técnica elementar não destrutiva é capaz de realizar determinações quantitativas e qualitativas da concentração de elementos em uma ampla variedade de amostras, já que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada (NASCIMENTO-DIAS *et al.*, 2017).

As amostras de CuFAU foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), no LCE, a fim de obter a razão Si/Al e Cu/Al. Para isso foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu EDX-720.

#### **4.2.3. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial)**

Essa análise está baseada no processo de excitação e relaxamento atômico. De forma geral, matrizes sólidas requerem um pré-tratamento com ácidos fortes, agentes oxidantes e tempo longo de digestão. A amostra em solução é introduzida no plasma na forma de aerossol, tendo argônio como gás de arraste. Então, a energia térmica excita as espécies atômicas e iônicas formadas no plasma. A instabilidade do átomo faz com que ele retorne ao estado fundamental emitindo energia na forma de luz. A determinação analítica elementar é realizada, devido a cada elemento químico apresentar níveis de energia diferentes, com as emissões variando na mesma razão (OLIVEIRA; CLAIN, 2010).

Para analisar a composição elementar, o sólido foi diluído em uma mistura de HF e solução de ácido bórico 4%, na proporção 1:13 (50 mL). O tubo de digestão foi imediatamente fechado e levado ao banho ultrassônico por 5 min, depois aquecido a 80°C por 30 min em bloco digestor e resfriado. A análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

Foi utilizado um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos.

#### 4.2.4. Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Essa técnica se baseia em uma reação química sólido-gás controlada, em função do aumento da temperatura. O hidrogênio diluído em gás inerte (Ar, N<sub>2</sub> ou He) é usualmente o gás redutor. Com isso, o perfil de TPR mostra o consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura, sendo diferentes perfis de redução associados a diferentes fases de óxidos metálicos que possuem diferentes propriedades redox. Esses perfis podem revelar diretamente a estabilidade e as propriedades redox dos íons de metais de transição em zeólitas, dando algumas dicas sobre a localização e o ambiente de coordenação. Isso porque, a posição do pico de consumo de hidrogênio é controlada pelo ambiente de coordenação dos íons metálicos, incluindo seus estados de oxidação e sua interação com a estrutura da zeólita, além de demonstrar a estabilidade e uniformidade desses íons (LI *et al.*, 2022).

A análise de TPR foi realizada no Departamento de Engenharia Química da UFSCar, com aparelho Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232, equipado com detector de condutividade Térmica. Para isso, foram utilizadas aproximadamente 50 mg de amostra, que foram expostas a um fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura redutora 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 950°C.

#### 4.2.5. Termobalança

O experimento na termobalança conta com um sistema em que o cadinho de quartzo fica suspenso numa câmara, enquanto é balanceado por um contrapeso, sendo possível monitorar a variação de massa com o tempo. Antes do experimento o sistema é estabilizado, para então ser tarado e finalmente ter a amostra inserida. Após nova estabilização o experimento ocorre mantendo as especificações de temperatura e vazões, o resultado final é obtido através da subtração do perfil de variação de massa do experimento com a amostra e sem a amostra.

Esse experimento foi realizado a fim de avaliar a adsorção e dessorção do CO<sub>2</sub> na zeólita. Para isso, condições semelhantes às da reação foram utilizadas. Inicialmente foi realizado um experimento a fim de identificar a variação de peso causada pela autorredução das espécies de cobre, em que 14 mg de amostra foi submetida a uma rampa de temperatura sob corrente gasosa constante de 120 mL.min<sup>-1</sup> de Argônio. A rampa consistiu na elevação de temperatura de 10°C/min até 400°C, onde permaneceu por 60 minutos. Após isso, a temperatura foi elevada até 800°C e posteriormente houve o resfriamento até temperatura ambiente.

Para identificar a variação de peso causada pela oxidação com CO<sub>2</sub>, 14,3 mg de amostra foi submetida a uma rampa de temperatura, consistindo na elevação de temperatura de 10°C/min até 400°C, onde permaneceu por uma hora, sob corrente constante de 120 mL.min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Posteriormente, a temperatura foi elevada até 800°C e resfriada até temperatura ambiente sob corrente de Argônio.

#### **4.2.6. Análise de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível *in situ* (DRS UV-vis)**

A espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e do visível é uma ferramenta útil para o estudo da estrutura das bandas de adsorção devido as transições eletrônicas e níveis de energia molecular. Consiste na interação da radiação eletromagnética com a amostra, abrangendo a faixa de comprimentos de onda característicos do ultravioleta (200 a 400 nm) e do visível (400 a 800 nm). Nesse caso, ao incidir na superfície da amostra, a luz incidente é espalhada em diferentes direções resultando em uma reflexão difusa. A técnica se baseia na relação entre a radiação refletida e a radiação incidente. A teoria de Kubelka-Munk é o modelo mais utilizado para interpretar os dados obtidos através do espectro de reflectância (ALMEIDA, 2013).

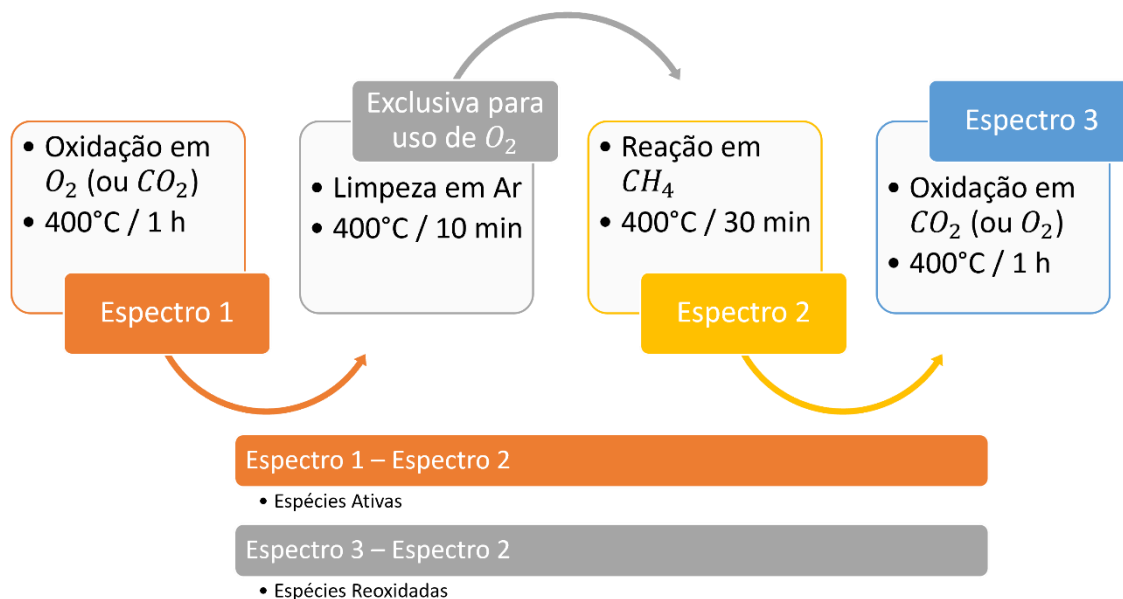
Para a investigação dos *clusters* de cobre formados, foi realizada a técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) *in situ*, após a ativação em O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a 400°C. As análises de UV-vis foram realizadas pela pesquisadora Monize Picinini no Laboratório Petrobrás (CPQMAE) da UFSCar. Foi utilizado um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Evolution 300, com vazão de gás de 30 mL.min<sup>-1</sup> e rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. As varreduras foram coletadas em uma faixa de comprimento de onda de 190 – 1100 nm, a taxa

de  $600 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Varreduras de fundo foram feitas usando sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ). Foi coletado um espectro da amostra fresca antes do início de cada procedimento descrito a seguir, baseados na proposta de Mizuno *et al.* (2021).

A) Procedimento 1 – Espécies consumidas pelo metano e reoxidação

Objetivo: Avaliar quais sítios ativos participam da reação, através das espécies que são modificadas após tratamento com metano (espécies ativas), e avaliar se os mesmos sítios ativos são reestabelecidos ao reoxidar a amostra com um oxidante diferente. O procedimento está detalhadamente descrito a seguir e os dados foram obtidos como indicado no Esquema 1.

1. A amostra foi aquecida até  $400^\circ\text{C}$  em  $\text{O}_2$  (ou  $\text{CO}_2$ ) e mantida em 1 hora nesta temperatura a fim de oxidar as espécies de cobre. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;
2. A amostra foi colocada sob fluxo de argônio por 10 min para limpeza do oxigênio residual (etapa exclusiva para uso de oxigênio);
3. A amostra foi colocada sob fluxo de metano por 30 min para formação das espécies metóxi. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;
4. A amostra foi colocada sob fluxo de  $\text{CO}_2$  (ou  $\text{O}_2$ ) e mantida em 1 hora para avaliar a reoxidação das espécies de cobre em oxidante oposto. Ou seja, para a análise que fez uso de  $\text{O}_2$  na etapa 1, nessa etapa foi utilizado  $\text{CO}_2$  e vice-versa. Ao fim dessa etapa um novo espectro foi coletado;



Esquema 1. Procedimento de UV-Vis para oxidação e reativação com  $O_2$  ou  $CO_2$ , e tratamento de dados.

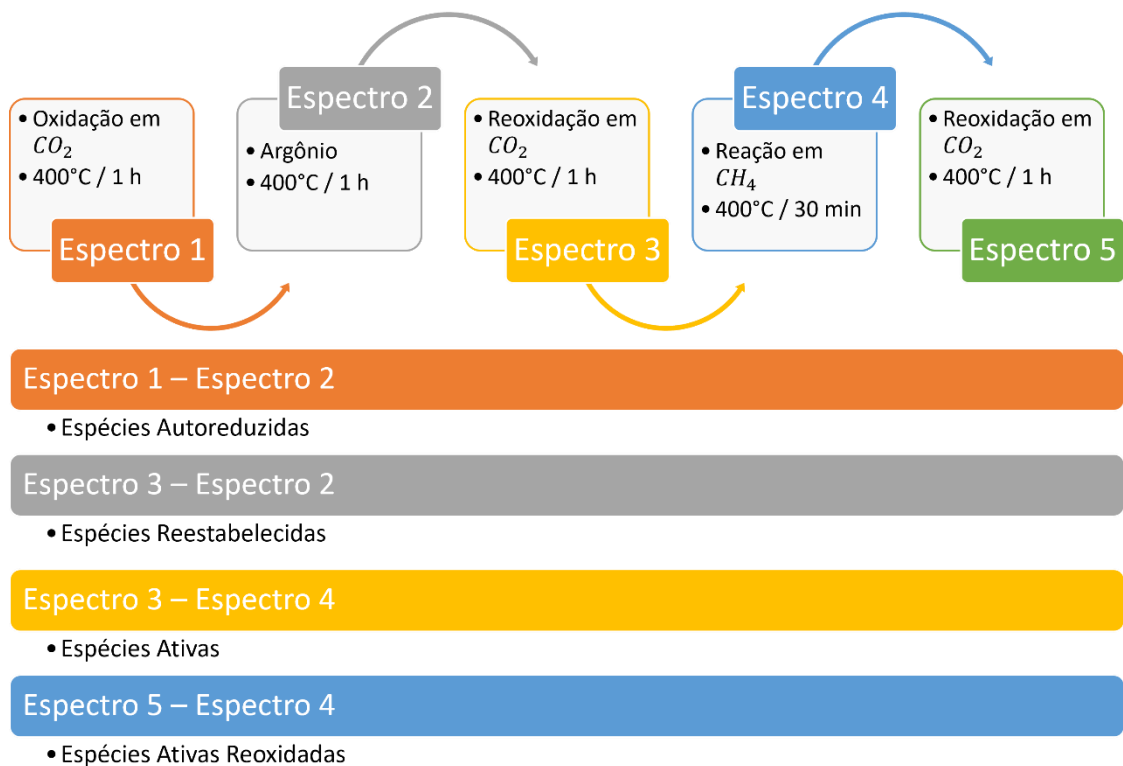
#### B) Procedimento 2 – Auto-redução do cobre e reoxidação

Objetivo: Avaliar se o cobre sofre auto-redução em contato com gás inerte, se as espécies ativas auto-reduzidas são reestabelecidas após tratamento com oxidante e se o tratamento com inerte influencia na reação do metano com as espécies ativas. O procedimento está detalhadamente descrito a seguir e os dados foram obtidos como indicado no Esquema 2.

1. A amostra foi aquecida até 400°C em  $CO_2$  e mantida em 1 hora nesta temperatura a fim de oxidar as espécies de cobre. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;
2. A amostra foi colocada sob fluxo de argônio por 1 hora para auto-redução das espécies de cobre. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;
3. A amostra foi colocada novamente sob fluxo de  $CO_2$  e mantida em 1 hora para avaliar a oxidação das espécies de cobre auto-reduzidas. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;
4. A amostra foi colocada sob fluxo de metano por 30 min para formação das espécies metóxi. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;



5. A amostra foi colocada novamente sob fluxo de  $\text{CO}_2$  e mantida em 1 hora para avaliar a reoxidação das espécies ativas. Ao fim dessa etapa um espectro foi coletado;



Esquema 2. Procedimento de UV-Vis para auto-redução das espécies de cobre e reoxidação com  $\text{CO}_2$ , e tratamento de dados.

### 4.3. Ensaio catalíticos

A Figura 12 apresenta o fluxograma representativo dos ensaios catalíticos realizados ao decorrer do presente trabalho.

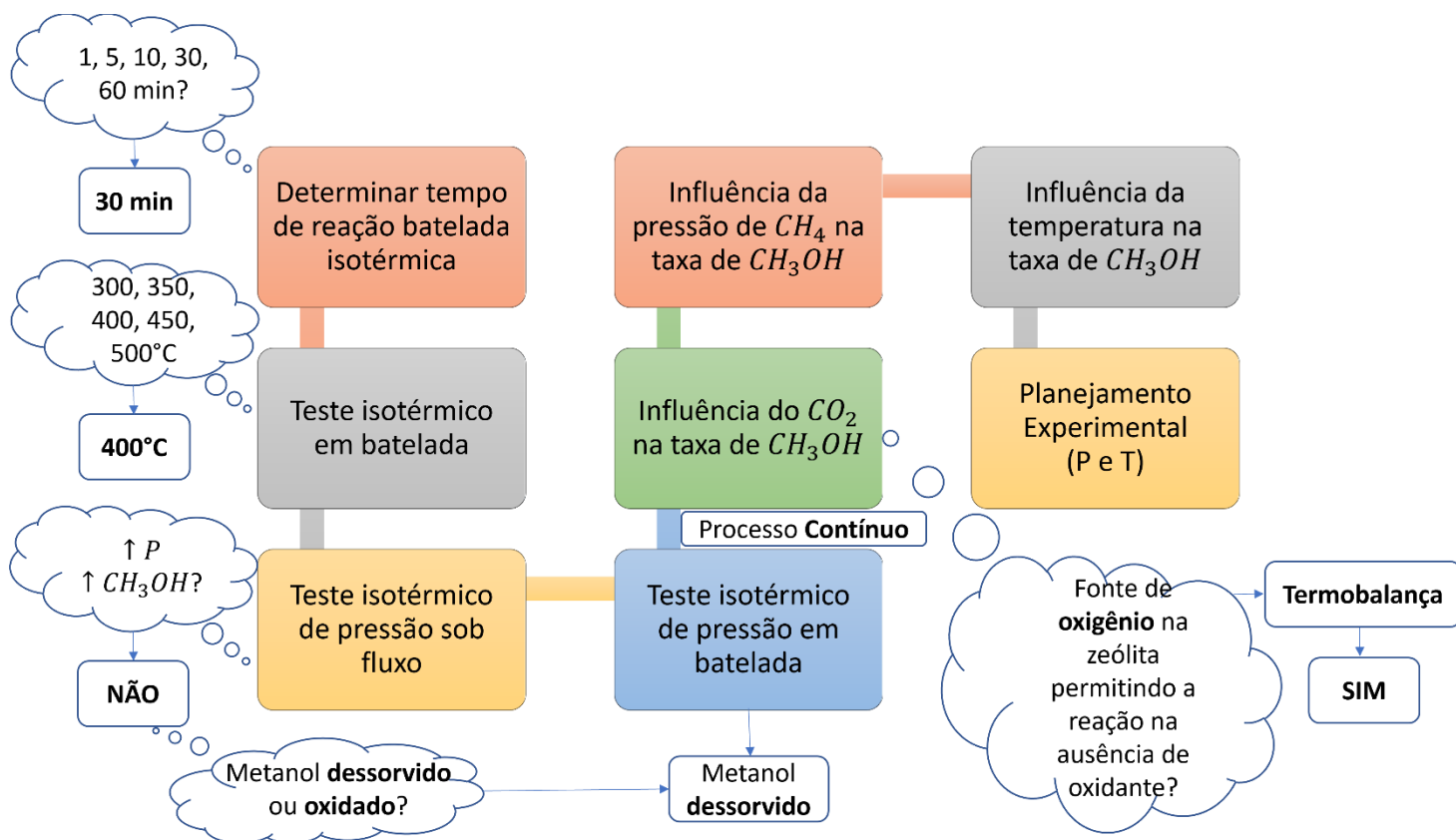


Figura 12. Fluxograma dos ensaios de oxidação direta de metano a metanol realizados através da zeólita CuFAU.

#### 4.3.1. Tempo Ótimo de reação

A fim de definir qual o melhor tempo em reação para formação do metanol, utilizando  $CO_2$  como agente oxidante em pressão ambiente, reações foram realizadas em reator de vidro com leito fixo a temperatura de  $400^\circ C$ . Para isso, o catalisador foi aquecido em fluxo de oxidante com vazão de  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $400^\circ C$  e permaneceu nessa temperatura por 60 minutos. Após a oxidação, foi realizada a reação com metano a vazão de  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  por 1, 5, 10, 30 ou 60 min. Ambas as etapas ocorreram na mesma temperatura. Por fim, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente, retirado do reator e a extração do metanol foi realizada de maneira *offline*.

Para a extração do metanol, 2 mL de água destilada purificada por troca iônica foram adicionadas a amostra, e a mesma permaneceu sob agitação e temperatura

ambiente por aproximadamente 15 horas. Após este processo, a amostra foi centrifugada e filtrada, e o líquido coletado foi analisado por cromatografia gasosa para determinação da quantidade de metanol por g de catalisador. A análise cromatográfica foi realizada através de uma curva de calibração com padrão interno de butanol (Apêndice A), em que 900  $\mu\text{L}$  da solução da extração foi misturada com 100  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de butanol de  $10,93 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ . 1  $\mu\text{L}$  dessa mistura foi injetada em cromatógrafo gasoso da marca *Agilent Technologies*, modelo 7890A, coluna capilar HP-1 19091Z-205 e detecção FID.

#### **4.3.2. Efeito da Temperatura na Oxidação Direta Isotérmica de Metano em Metanol com $\text{CO}_2$**

A fim de avaliar a influência da temperatura na formação do metanol utilizando  $\text{CO}_2$  como agente oxidante em pressão ambiente, reações foram realizadas em reator de vidro com leito fixo a diferentes temperaturas. Para isso, o catalisador foi aquecido em fluxo de oxidante com vazão de  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  por 60 minutos. Após a oxidação, foi realizada a reação com metano a vazão de  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  por 30 min. Ambas as etapas ocorreram na mesma temperatura, que variaram de 300 a  $500^\circ\text{C}$ . Por fim, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente, retirado do reator e a extração do metanol foi realizada de maneira *offline*.

Para a extração, 2 mL de água destilada purificada por troca iônica foram adicionadas a amostra, e a mesma permaneceu sob agitação e temperatura ambiente por aproximadamente 15 horas. Após este processo, a amostra foi centrifugada e filtrada, e o líquido coletado foi analisado por cromatografia para determinação da quantidade de metanol por g de catalisador. A análise cromatográfica foi realizada através de uma curva de calibração com padrão interno de butanol, em que 900  $\mu\text{L}$  da solução da extração foi misturada com 100  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de butanol de  $10,93 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ . 1  $\mu\text{L}$  dessa mistura foi injetada em cromatógrafo gasoso da marca *Agilent Technologies*, modelo 7890A, coluna capilar HP-1 19091Z-205 e detecção FID.

### 4.3.3. Linha de Reação em Alta Pressão

A avaliação da atividade catalítica foi realizada na linha de alta pressão localizada no Departamento de Engenharia Química da UFSCar, conforme esquema da Figura 13. Essa linha permite uma faixa de pressão entre 1 e 100 bar, com temperatura variando desde a ambiente até 700°C. O sistema de alimentação de gases, reator, válvulas de controle e retenção são em aço inoxidável, e o reator é vedado com *o-rings* do tipo Kalrez. A alimentação dos gases é realizada no topo do reator através de um controlador de fluxo mássico (Bronkhorst modelo EL-FLOW Select) e o efluente é eliminado pela parte inferior do reator, passando posteriormente pela válvula de restrição e recipiente de retenção. O controle de pressão é realizado através de uma válvula solenóide apoiada por uma válvula agulha, controladas através de um *software*. O aquecimento do reator é realizado através de uma manta de latão, com temperatura controlada através do *software*. Os gases efluentes são identificados e quantificados de forma *online* através de um cromatógrafo gasoso. Para isso é utilizado um sistema de amostragem valvulado em cromatógrafo Agilent modelo GC 8860 acoplado a saída da linha, conforme a Figura 14. No cromatógrafo duas colunas são responsáveis pela separação dos gases, uma coluna CB-WAX (modelo CP7658I) no detector FID e uma coluna J&W (modelo G3591-80004) no detector TCD.

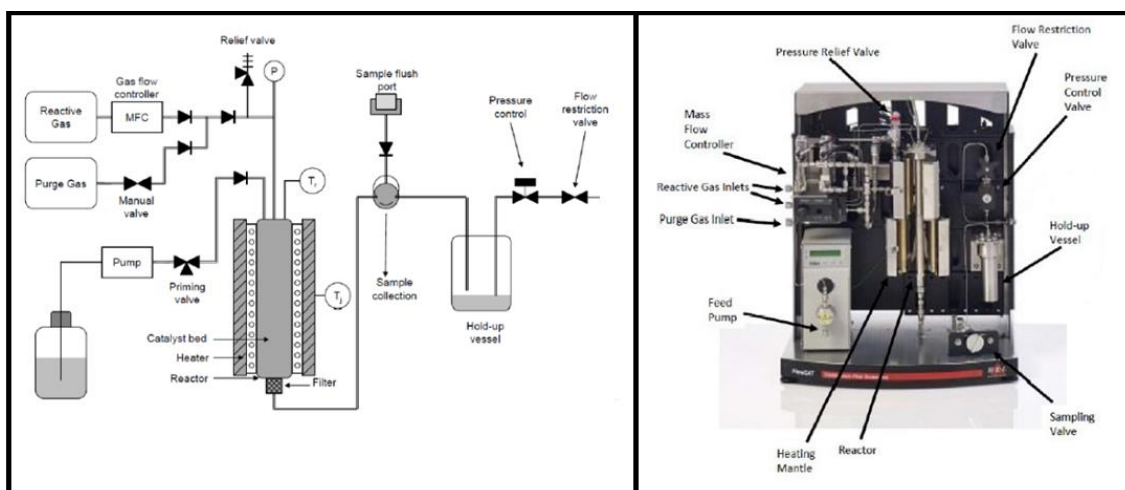


Figura 13. Esquema da linha de reação em alta pressão do DEQ/UFSCar (Fonte: Fabricante HEL)



Figura 14. Conexão entre a linha de reação em alta pressão e cromatógrafo.

A análise por cromatografia gasosa ocorre pela passagem do gás através da coluna cromatográfica, sendo identificado pelo tempo de retenção correspondente e quantificado através da área dos picos correspondentes dada pela integral do pico. A relação da área com o fator de resposta térmica relativa (Tabela 4) de cada componente (pré-determinado) possibilita quantificá-lo.

Tabela 4. Fatores de resposta térmica para os componentes reacionais.

<b>Componente</b>	<b>RTR (mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>CO (TCD)</b>	42
<b>CO<sub>2</sub> (TCD)</b>	48
<b>CH<sub>3</sub>OH (TCD)</b>	55
<b>CH<sub>3</sub>OH (FID)</b>	0,23
<b>CH<sub>4</sub> (TCD)</b>	35,7
<b>CH<sub>4</sub> (FID)</b>	0,97

Fonte: DIETZ, 1967; HOFFMANN, 1962.

Os valores de produtividades foram determinados através da Equação 6:

$$\frac{\frac{A_X}{RTR_X}}{\frac{A_Y}{RTR_Y}} = \frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_Y} \leftrightarrow \frac{A_X * RTR_Y}{A_Y * RTR_X} = \frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_Y} \leftrightarrow \frac{A_X}{A_Y} * \frac{RTR_Y}{RTR_X} * \dot{n}_Y = \dot{n}_X \quad (\text{Equação 6})$$

$$\dot{n}_Y = \frac{Q_Y}{Q_{(g)CNTP}} \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo:

$A_X$  = Área do pico do componente X

$A_Y$  = Área do pico do componente Y

$RTR_X$  = Fator de resposta térmica relativa do componente X

$RTR_Y$  = Fator de resposta térmica relativa do componente Y

$\dot{n}_X$  = Vazão molar de X

$\dot{n}_Y$  = Vazão molar de Y

$Q_Y$  = Vazão volumétrica de Y

$Q_{(g)CNTP}$  = Vazão molar dos gases no CNTP = 22,4 L

#### 4.3.4. Reações

##### A) Teste Isotérmico de Pressão – Reator sob fluxo

- Aquecimento até 350°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>) a 350°C por 60 min;
- Aumento da Pressão (1, 5, 10, 15 ou 30 bar) em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350°C;
- Reação em fluxo contínuo de CH<sub>4</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>) a 350°C e pressão de 1, 5, 10, 15 ou 30 bar por 30 min;
- Retorno da pressão para 1 bar e resfriamento do reator até 80°C;
- Coleta da amostra e quantificação do metanol de forma *Offline*.

##### B) Teste Isotérmico de Pressão – Reator em batelada

- Aquecimento até 350°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>) a 350°C por 60 min;
- Aumento da Pressão (1, 15 ou 30 bar) em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350°C;
- Reator Fechado;
- Reação a 350°C e pressão de 1, 15 ou 30 bar por 30 min;
- Resfriamento do reator até 80°C;
- Coleta da amostra e quantificação do metanol de forma *Offline*.

##### C) Teste - Dessorção de Metanol em Alta Pressão

- Aquecimento até 350°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;

- Ativação em CO<sub>2</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>) a 350°C por 60 min;
- Redução da temperatura até 200°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Aumento da pressão para 30 bar em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 200°C;
- Elevação da temperatura para 350°C em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 30 bar;
- Reação em fluxo contínuo de CH<sub>4</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>) a 350°C e pressão de 30 bar por 60 min;
- Quantificação do metanol de forma *Online*.

#### D) Influência do CO<sub>2</sub> na Dessorção do Metanol

Ensaio realizado em diferentes pressões a 350°C:

- Aquecimento até 350°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350°C por 60 min;
- Aumento da Pressão (1, 15 ou 30 bar) em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350°C;
- Reação em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350°C e pressão de 1, 15 ou 30 bar por 30 min;
- Restauração do sistema para pressão ambiente;
- Resfriamento até 200°C em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Novo ciclo com aquecimento, ativação, ΔP, reação e resfriamento, como citado nos passos anteriores.

Ensaio realizado em diferentes temperaturas a 15 bar:

- Aquecimento até 300, 350 ou 400°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 300, 350 ou 400°C por 60 min;
- Aumento da Pressão até 15 bar em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 300, 350 ou 400°C;

- Reação em CH<sub>4</sub> a 15 bar com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 300, 350 ou 400°C por 30 min;
- Restauração do sistema para pressão ambiente;
- Resfriamento até 200°C em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Novo ciclo com aquecimento, ativação, ΔP, reação e resfriamento, como citado nos passos anteriores.

Ensaio realizado a 1 bar e 400°C:

- Aquecimento até 400°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C por 60 min;
- Reação em CH<sub>4</sub> a 1 bar com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C por 30 min;
- Dessorção do metanol por 1 hora em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C;
- Novo ciclo com aquecimento, ativação, reação e dessorção, como citado nos passos anteriores.
- Quantificação do metanol de forma *Online*.

#### E) Influência da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na taxa de Metanol

- Aquecimento até 400°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C por 60 min;
- Aumento da Pressão para 15 bar em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C;
- Reação contínua em CH<sub>4</sub> puro (120 mL.min<sup>-1</sup>), mistura 1:1 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (60 mL.min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 60 mL.min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>) ou mistura 1:10 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (12 mL.min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 120 mL.min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>) a 400°C e pressão de 15 bar por 180 min;
- Quantificação do metanol de forma *Online*.

#### F) Influência da vazão de CH<sub>4</sub> na Taxa de Metanol

- Aquecimento até 400°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C por 60 min;



- Aumento da Pressão para 15 bar em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C;
- Reação contínua em CH<sub>4</sub> com vazão de 30, 120 ou 200 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C e pressão de 15 bar por 120 min;
- Quantificação do metanol de forma *Online*.

#### G) Influência da Pressão de CH<sub>4</sub> na Taxa de Metanol

- Aquecimento até 400°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C por 60 min;
- Aumento da Pressão (1, 7, 15 ou 30 bar) em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C;
- Reação contínua em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C e pressão de 1, 7, 15 ou 30 bar por 120 min;
- Quantificação do metanol de forma *Online*.

#### H) Influência da Temperatura na Taxa de Metanol

- Aquecimento até 350, 400 ou 450°C em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>;
- Ativação em CO<sub>2</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350, 400 ou 450°C por 60 min;
- Aumento da Pressão até 7 bar em CH<sub>4</sub> com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350, 400 ou 450°C;
- Reação contínua em CH<sub>4</sub> a 7 bar com vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup> a 350, 400 ou 450°C por 120 min;
- Quantificação do metanol de forma *Online*.

### 4.3.5. Planejamento Experimental

Técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos são utilizadas na otimização de processos a fim de minimizar custos e tempo operacional. O Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR) pode ser usado no estudo de inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (MATTIETTO E MATTA, 2012). Com isso, o planejamento experimental DCCR foi utilizado para investigar como o binômio

pressão e temperatura influencia o processo, a fim de determinar as melhores condições visando o máximo rendimento de metanol.

A ativação da zeólita CuFAU foi realizada através da oxidação com CO<sub>2</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>) por 60 min na mesma temperatura da reação com CH<sub>4</sub> (120 mL.min<sup>-1</sup>). O metanol foi quantificado de forma *Online* por 30 minutos. O efeito da aplicação de diferentes pressões (X<sub>1</sub>) e temperaturas (X<sub>2</sub>) foi estudado através de um planejamento DCCR 2<sup>2</sup>, contendo 3 pontos centrais e 4 axiais. As Tabelas 5 e 6 mostram o delineamento adotado.

Tabela 5. Níveis codificados e reais das variáveis independentes.

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
X <sub>1</sub> (Pressão em bar)	1	5,2	15,5	25,8	30
X <sub>2</sub> (Temperatura em °C)	300	322	375	428	450

Tabela 6. Quadro de ensaios do planejamento composto central rotacional.

X <sub>1</sub> (Pressão em bar)		X <sub>2</sub> (Temperatura em °C)	
1	25,8	1	428
1	25,8	-1	322
-1	5,2	1	428
-1	5,2	-1	322
1,41	30	0	375
-1,41	1	0	375
0	15,5	1,41	450
0	15,5	-1,41	300
0	15,5	0	375
0	15,5	0	375
0	15,5	0	375

Como resposta a esse planejamento, a variável dependente foi o rendimento de metanol em 30 min de reação, sendo as análises realizadas por meio do software *Design Expert 13.0.5.0*, através de uma análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição do modelo matemático.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos catalisadores

#### 5.1.1. DRX

Os difratogramas de raios X da zeólita faujasita estão apresentados na Figura 15. Para todas as amostras é possível observar que não houve alteração estrutural mesmo após serem submetidas a ciclos de conversão de metano a metanol em altas pressões e temperaturas, pois obteve-se como fase a estrutura do tipo Faujasita, apresentando no padrão de difração reflexões intensas em  $2\Theta = 6,2^\circ$ ;  $10,2^\circ$ ;  $12^\circ$ ;  $15,6^\circ$ ;  $19^\circ$ ;  $20,4^\circ$ ;  $23,5^\circ$ ;  $26,8^\circ$  e  $31,1^\circ$  (Hildebrando et al. 2012, IZA 2023).

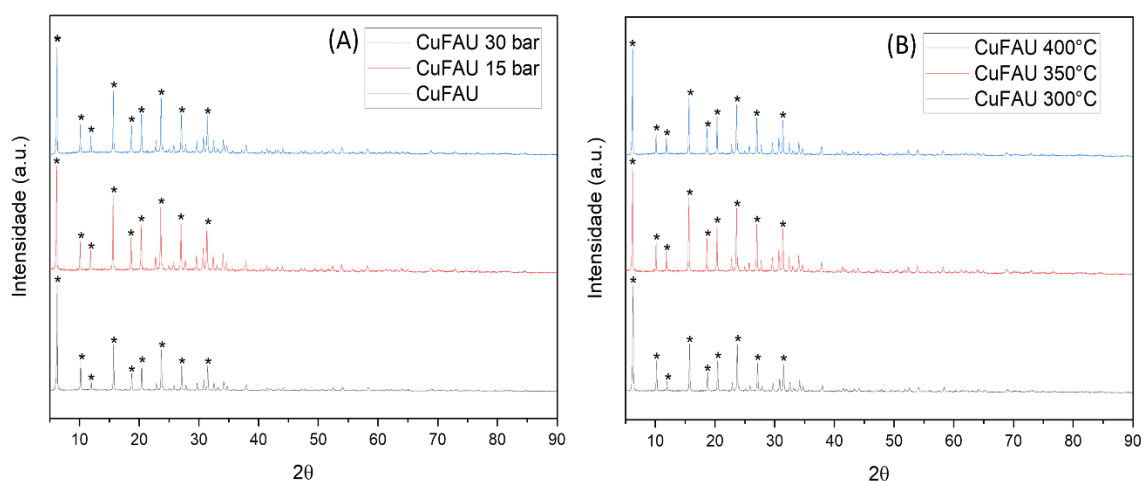


Figura 15. Difração de raios X da amostra Faujasita antes e após reação, em relação a Pressão (A) e a Temperatura (B). (\*) representa os picos padrões da Faujasita.

A fim de avaliar a formação de óxido de cobre, tanto após o procedimento de troca iônica, quanto após os processos reacionais, foi realizado um refinamento estrutural através do software MAUD, com dados apresentados na Tabela 7. Os padrões CIF (Faujasita 1507214, CuO 4105685) utilizados no refinamento foram obtidos através do *Crystallography Open Database*. Os dados apresentados na Tabela 7 reforçam a ausência de óxido de cobre na estrutura, já que os difratogramas de raios X também não apresentaram picos característicos do óxido de cobre em  $2\Theta = 35,6^\circ$ ;  $38,7^\circ$  e  $48,9^\circ$  (Macêdo et al., 2018). Isso demonstra que

o procedimento de troca iônica foi eficiente com boa dispersão das moléculas de cobre.

Tabela 7. Resultados do Refinamento Rietveld para as amostras Faujasita antes e após reação em diferentes pressões e temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b>Sig</b>	<b>Rwp (%)</b>	<b>Rexp (%)</b>	<b>Weight FAU (%)</b>
<b>CuFAU</b>	4,39	24,50	5,59	100
<b>CuFAU 300°C/15 bar</b>	4,22	23,95	5,67	100
<b>CuFAU 350°C/15 bar</b>	3,88	21,87	5,64	100
<b>CuFAU 400°C/15 bar</b>	3,79	21,38	5,64	100
<b>CuFAU 350°C/30 bar</b>	4,15	24,04	5,79	100

### 5.1.2. Composição Elementar

A Tabela 8 apresenta os resultados de FRX das amostras CuFAU, que não demonstram variação nas razões Si/Al (~ 2) e Cu/Al (~ 0,4) apesar da variação da pressão da reação. Ou seja, não houve perda de cobre ou alumínio estrutural. Já os resultados de ICP-OES corroboram com os de FRX para as razões Si/Al e Cu/Al. Entretanto, os valores de composição mássica apresentam diferença, sendo os valores de ICP considerados nesse trabalho pela maior especificidade da análise.

Tabela 8. Resultados da análise química de FRX e ICP-OES para as amostras de zeólita.

<b>Amostra</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Cu/Al</b>
<b>F-CuFAU</b>	29,1	60,1	10,8	2,1	0,4
<b>F-CuFAU<sup>15bar</sup></b>	29,2	60,4	10,4	2,1	0,4
<b>F-CuFAU<sup>30bar</sup></b>	28,9	61,1	10,0	2,1	0,4
<b>I-CuFAU</b>	9,9	22,5	6,6	2,2	0,3

F: Análise de FRX; I: Análise de ICP-OES

### 5.1.3. TPR

O consumo de H<sub>2</sub> versus Temperatura, apresentado na Figura 16, apresenta picos de redução em 227 e 335°C. De acordo com Bocanegra *et al.* (2022) o primeiro pico, a 227°C, pode ser atribuído a etapa de redução de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup>. Já o pico obtido em 335°C está relacionado a redução de Cu<sup>+</sup> para Cu<sup>0</sup>. Essas conclusões também podem ser observadas com indícios colorimétricos, em que a amostra muda da coloração branca,

característica do  $\text{Cu}^+$ , para a coloração arroxeadada, característica do  $\text{Cu}^0$  (KIEGER *et al.*, 1999). O cálculo das áreas sobre as curvas indica valores de 24% para redução a  $\text{Cu}^+$  e 14% para redução a  $\text{Cu}^0$ , significando que existem espécies de cobre altamente estáveis a redução.

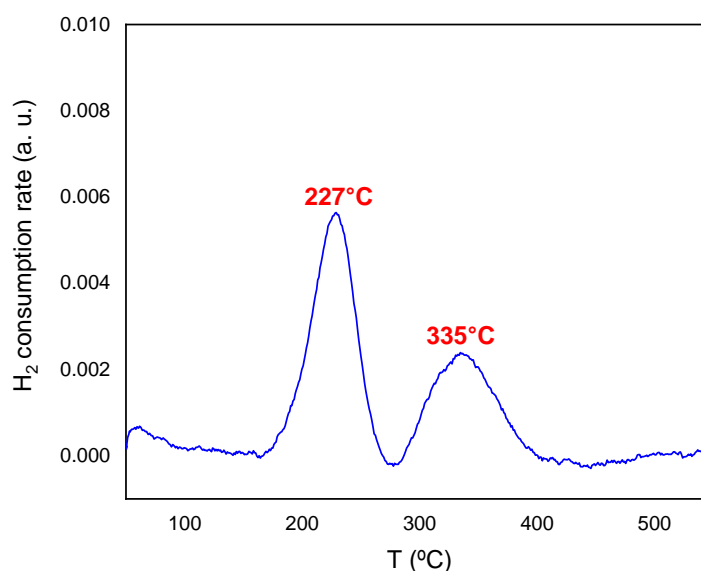


Figura 16. Perfil de temperatura de redução programada para o catalisador Cu-FAU.

#### 5.1.4. UV-vis

Com a finalidade de mostrar o comportamento de redução do cobre na zeólita, foi realizado um estudo *in situ* através da técnica de UV-vis. O espectro da Figura 17 apresenta as bandas características das espécies que participam da reação através da oxidação com oxigênio e reoxidação com dióxido de carbono. O oxigênio é o oxidante mais utilizado atualmente na transformação direta do metano em metanol por ser barato e não tóxico (TOMKINS *et al.*, 2017), por isso torna-se importante investigar as diferenças entre ele e o  $\text{CO}_2$  proposto como oxidante alternativo neste trabalho. Já que o uso do  $\text{CO}_2$ , além de ser mais sustentável pela minimização desse gás do efeito estufa no meio ambiente, aumenta a segurança do processo. Isso porque a mistura entre oxigênio e metano é inflamável, o que implica em maiores gastos com sistema de purga e controle (SUMIKAWA, 2022).

A subtração das bandas obtidas na etapa de ativação com  $\text{O}_2$  pelas da etapa de reação com  $\text{CH}_4$ , permitiu determinar as possíveis espécies ativas na oxidação do

metano em metanol. Observa-se que o oxigênio favoreceu a formação de duas bandas em 40000 e 43000  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a espécies de hidróxido de cobre  $[\text{CuOH}]^+$  de acordo com Li *et al.* (2019). Já a reativação com  $\text{CO}_2$ , promoveu a formação de uma única banda, diferente daquelas obtidas com  $\text{O}_2$ . Essa determinação foi possível através da subtração das bandas obtidas na etapa de reoxidação com  $\text{CO}_2$  pelas da etapa de reação. A banda em 30000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao trímero de cobre  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  de acordo com Ikuno *et al.* (2019). Segundo os autores, espécies móveis de  $\text{Cu}^+$  que são formadas após a reação, podem migrar pela estrutura zeolítica favorecendo a formação dessas espécies ativas.

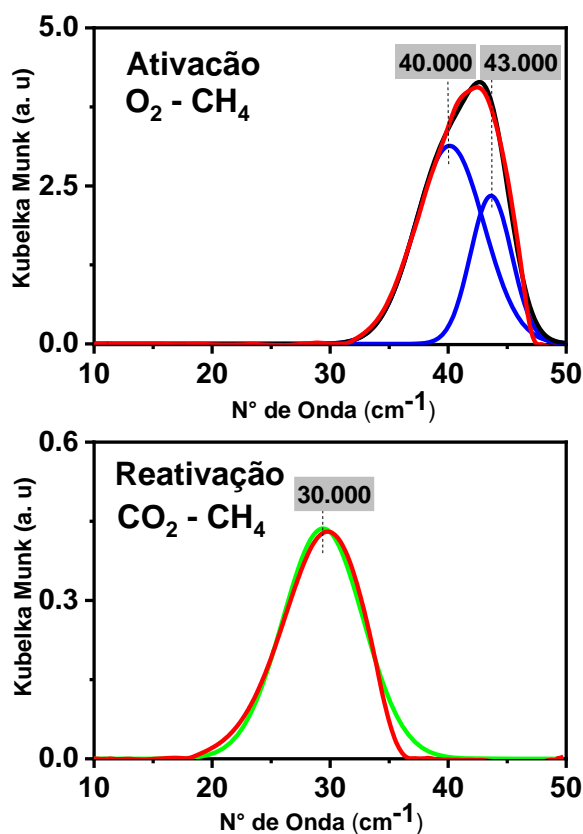


Figura 17. Ensaio DRS UV-vis com CuFAU a 400°C para ativação com  $\text{O}_2$  e reativação com  $\text{CO}_2$ , obtido das subtrações dos espectros da etapa de oxidação pela etapa de reação.

Foi realizado um ensaio avaliando o efeito contrário ao apresentado na Figura 17. A Figura 18 apresenta o espectro obtido através da oxidação com  $\text{CO}_2$  e reoxidação com  $\text{O}_2$ . A subtração das bandas da etapa de ativação com  $\text{CO}_2$  pelas

de reação com metano, mostrou a presença de 3 espécies referentes a 30000, 38000 e 41500  $\text{cm}^{-1}$ . As duas primeiras podem ser atribuídas a trímeros de cobre  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  e a última a hidróxidos de cobre  $[\text{CuOH}]^+$  (GRUNDNER *et al.*, 2016; IKUNO *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2017). A presença de hidróxidos no tratamento com  $\text{CO}_2$ , diferente do resultado obtido no ensaio da Figura 17, pode ter sido formada na etapa de calcinação com ar e ainda estar presente na amostra na ativação.

A formação de hidróxidos é característica do uso de oxigênio, como pode ser observado com a reativação da zeólita nesse oxidante através do espectro presente na Figura 18. Nesse caso, houve a subtração das bandas obtidas na reoxidação com  $\text{O}_2$  pelas da reação com metano. Dessa forma foram identificadas espécies monoméricas  $[\text{CuOH}]^+$  (40000 e 43000  $\text{cm}^{-1}$ ) e triméricas (30000  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo essa última em menor quantidade por ser resquício do uso anterior de  $\text{CO}_2$  (GRUNDNER *et al.*, 2016; IKUNO *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2017).

Sun *et al.* (2021), ao pesquisarem a oxidação dos sítios ativos de cobre através de oxigênio marcado, perceberam que a água proveniente da reação ou da oxidação do metanol pode participar como agente oxidante no sistema de reação. Ou seja, a água proveniente da própria reação pode ter sido responsável pela formação das espécies  $[\text{CuOH}]^+$  na reoxidação com oxigênio. Destacando que não houve a adição de água no sistema. Comprovando dessa forma, o que já foi discutido no tópico 5.2.6.

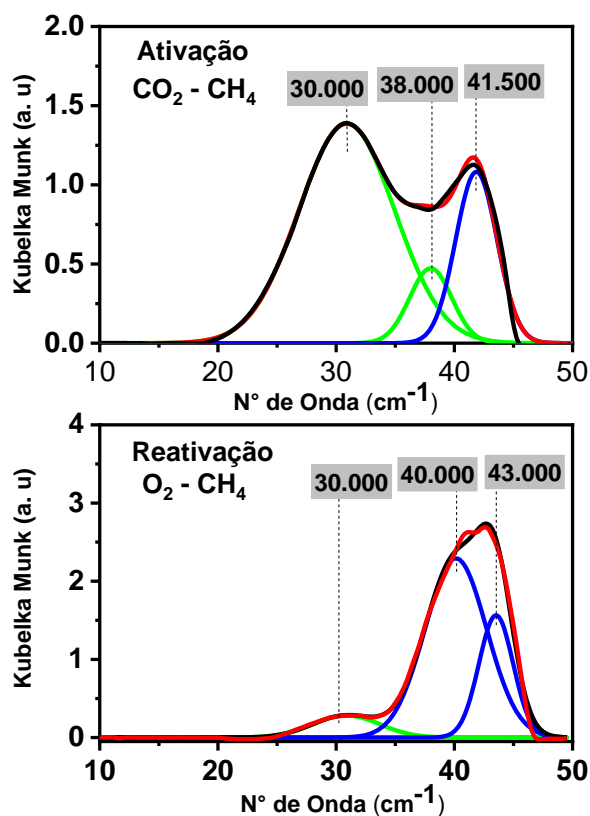


Figura 18. Ensaio DRS UV-vis com CuFAU a 400°C para ativação com CO<sub>2</sub> e reativação com O<sub>2</sub>, obtido das subtrações dos espectros da etapa de oxidação pela etapa de reação.

A avaliação da auto-redução das espécies de cobre na presença de inerte em alta temperatura está apresentada na Figura 19. Esse estudo foi realizado submetendo a amostra a uma corrente de CO<sub>2</sub> a 400°C por 1 hora para formação das espécies ativas. Essa corrente foi então trocada para argônio por 1 hora, para avaliar as espécies capazes de sofrer auto-redução. Posteriormente, CO<sub>2</sub> foi novamente introduzido no sistema por 1 h para proporcionar a reoxidação das espécies auto-reduzidas. Após isso, ocorreu a reação em metano por 30 minutos para avaliar as espécies que participaram da reação. Por fim, ocorreu nova ativação em CO<sub>2</sub> para avaliar quais espécies foram reoxidadas pós reação.



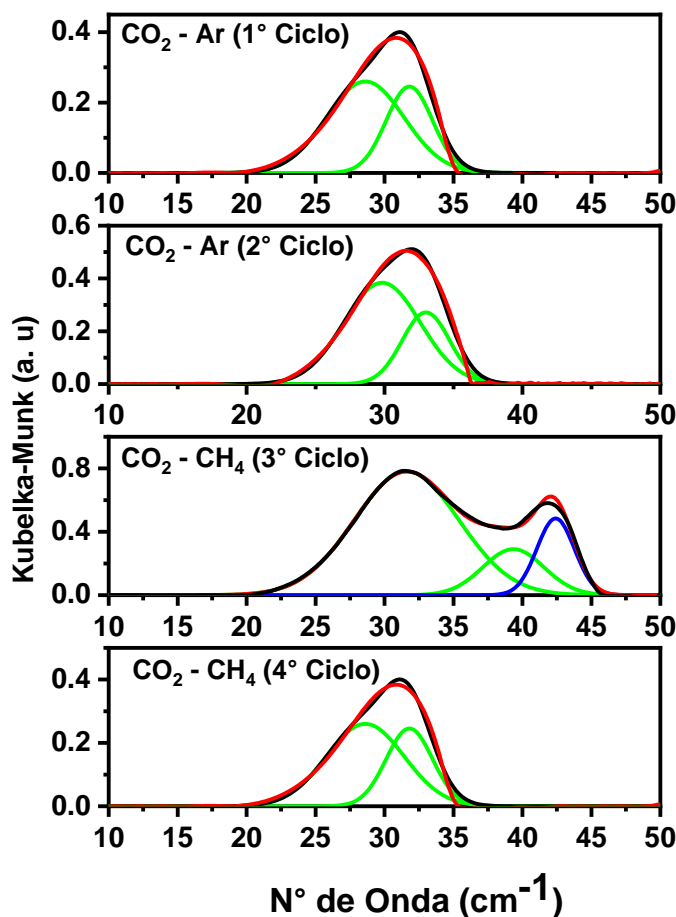


Figura 19. Ensaio DRS UV-vis com CuFAU a 400°C, ativada em CO<sub>2</sub> por 60 min, seguida de tratamento em inerte por 60 min, reativada com CO<sub>2</sub> por 60 min, tratada em CH<sub>4</sub> por 30 min e reativada em CO<sub>2</sub> por 60 min.

No espectro do 1º ciclo, adquirido pela subtração das curvas da 1º ativação pelas da redução com argônio, observa-se o comprimento de onda das possíveis espécies auto-reduzidas após tratamento térmico com inerte. A presença das bandas em 28606 e 31803 cm<sup>-1</sup> são características de trímeros de cobre [Cu<sub>3</sub>(μ-O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (Ikuno *et al.*, 2019). Na auto-redução, os sítios do metal de transição são parcialmente reduzidos (Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup>) e o sólido ativo perde a capacidade de promover a oxidação parcial do metano. Porém, a zeólita FAU é caracterizada por ter uma boa estabilidade térmica e possibilidade de regeneração, como pode ser verificado com o reestabelecimento das mesmas espécies no 2º ciclo (29822 E 33000 cm<sup>-1</sup>), com pequeno descolamento (BUENO *et al.* 2021; CHAVES 2010). Segundo Li *et al.* (2019), as bandas representativas das espécies podem variar de

acordo com a distância de ligação, ou seja, quanto maior for a distância Cu-O menor o número de onda em que a espécie irá absorver.

No espectro do 3º ciclo, adquirido pela subtração das curvas da 2º ativação pelas da reação com metano, observa-se o comprimento de onda das possíveis espécies participativas da oxidação. Nesse caso, observa-se espécies semelhantes aquelas presentes na etapa de ativação da Figura 18, trímeros e hidróxido de cobre, demonstrando a replicabilidade da análise, que apesar da etapa de auto-redução com inerte, promoveu o mesmo comportamento da zeólita. Entretanto, após a reoxidação no 4º ciclo, pela ausência de água, apenas as espécies triméricas são reestabelecidas. A formação dessas espécies pode ser descrita através da reação abaixo:



A oxidação da zólita com CO<sub>2</sub> pode ter o mesmo comportamento do uso de N<sub>2</sub>O, fornecendo um oxigênio para formação da espécie ativa liberando CO ou N<sub>2</sub>. Com base em todas as análises de UV-vis discutidas anteriormente, esse oxidante favorece a formação de trímeros de cobre, ao contrário do oxigênio que favorece a formação de hidróxido de cobre. Embora ambos os sítios sejam ativos para a oxidação de metano em metanol, o re-estabelecimento dos trímeros após a reação elimina a dependência do uso de água para continuidade do processo catalítico.

## 5.2. Ensaios catalíticos em batelada

### 5.2.1. Tempo Ótimo de Reação

A oxidação parcial do metano a metanol é geralmente realizada através de um procedimento cíclico, na qual o catalisador é oxidado, posteriormente ocorre a reação com metano e pôr fim a extração do metanol contido na amostra. A fim de identificar a influência que o tempo em reação sob fluxo de CH<sub>4</sub> com a zeólita CuFAU exerce no rendimento de metanol, ensaios foram realizados com diferentes tempos de reação, como pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9. Rendimento de metanol para diferentes tempos de reação a 400°C e 1 bar.

Tempo de reação (min)	Metanol ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$\text{Mol}_{\text{metanol}}.\text{MolCu}^{-1}$
1	37	0,04
5	26	0,02
10	82	0,08
30	158	0,15
60	112	0,11

Com base nos dados apresentados na Tabela 9, o tempo de reação de 30 minutos se apresenta como melhor tempo de reação cíclica no rendimento de metanol. Le et al. (2017) também observaram um aumento constante no rendimento de metanol com o aumento do tempo de reação durante os primeiros 30 minutos, permanecendo praticamente constante após esse tempo. Isso significa que existe um tempo mínimo de contato com o reagente para que a reação aconteça, ou seja, a quebra da ligação C-H do metano seguida da formação do metanol. Isso implica que não seria possível obter alto rendimento em metanol em tempos curtos (<10min) como exigido para que o processo cíclico seja comercialmente viável. Os autores também destacam que o tempo necessário para a conclusão da reação depende tanto da carga de cobre quanto da concentração de metano no fluxo de gás. No presente trabalho, verifica-se que em 60 minutos de reação a quantidade de metanol sofreu uma leve redução, podendo ser resultado do maior tempo de contato do metanol formado com o metano, prosseguindo a oxidações posteriores, como já apresentado na Figura 1.

### 5.2.2. Rendimento de metanol em função da temperatura em processo isotérmico a pressão ambiente

A Figura 20 apresenta os resultados dos testes para a formação do metanol em um ciclo catalítico em relação a temperatura. Esses testes foram realizados de forma isotérmica com uso de  $\text{CO}_2$  como oxidante, dados completos podem ser observados no Apêndice B. Os melhores resultados foram obtidos nas temperaturas de 350 e 400°C, com rendimento de 120 e 140  $\mu\text{mol}_{\text{metanol}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados condizem com o TPR da amostra, pois só após 335°C as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  de todas as posições da rede são reduzidas a  $\text{Cu}^+$ , com

máximo em 400°C. Testes de temperatura também foram realizados para outras zeólitas, como a Cu-EMT de poros grandes, e a Cu-CHA de poros pequenos. Ambas apresentaram melhores resultados em temperaturas elevadas (~400°C), assim como a Cu-FAU. Os resultados podem ser observados no **Apêndice C**.

Sushkevich e Bokhoven (2019) propuseram um estudo de produção de metanol a partir de um ciclo isotérmico. A zeólita FAU não apresentou atividade significativa na temperatura de 200°C, porém em 360°C foi possível obter cerca de  $88 \mu\text{mol}_{\text{metanol}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , utilizando oxigênio como agente oxidante. Ou seja, além da temperatura ser um fator significativo na resposta de metanol, o oxidante também exerce papel importante, já que o  $\text{CO}_2$  foi capaz de aumentar cerca de 15% a quantidade de metanol produzido. O maior rendimento de metanol com uso de  $\text{CO}_2$  pode estar associado a adsorção desse oxidante na zeólita, como será discutido no tópico 5.2.6.

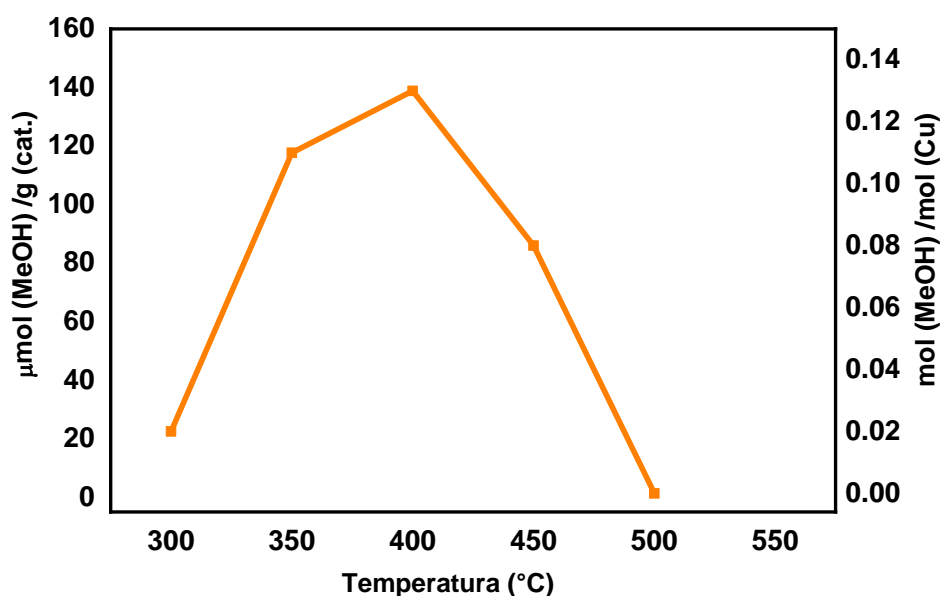


Figura 20. Rendimento de metanol a partir de testes isotérmicos de oxidação direta do metano em diferentes temperaturas a pressão ambiente.

### 5.2.3. Perfil de produção isotérmica de metanol em diferentes pressões

Sushkevich e Bokhoven (2019) perceberam que ao aumentar a pressão do metano no ciclo isotérmico a 360°C, seria possível aumentar a quantidade de metanol, que saltou de 88 para 303 e 360  $\mu\text{mol}_{\text{metanol}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  a 1, 8 e 15 bar, respectivamente. Com base nesses resultados, foi investigada a influência da pressão no rendimento de metanol com a zeólita CuFAU (Tabela 10), utilizando

CO<sub>2</sub> como agente oxidante. Os ensaios foram realizados com reator sob fluxo contínuo de metano e em batelada, ambos com extração *offline*.

Porém, ao contrário dos resultados obtidos pelos pesquisadores Sushkevich e Bokhoven, a quantidade de metanol sob fluxo de metano foi decrescendo à medida que a pressão aumentou, chegando a 0 em 15 e 30 bar. O metanol foi quantificado de maneira *offline*, demonstrando a quantidade de metanol restante que sobrou no sólido após a reação. Isso sugere que, ou o metano foi totalmente oxidado a CO<sub>2</sub> e água, ou o metanol desorveu juntamente sob o fluxo de metano. Para determinar quais das possibilidades estavam ocorrendo, ciclos em batelada foram realizados. Nesse procedimento, foi possível identificar a presença de metanol no sólido, além do aumento sutil no seu rendimento com o aumento da pressão. Com base nesses dados, uma descoberta importante foi revelada, que a dessorção do metanol é favorecida com o aumento da pressão sob fluxo de metano a 350°C, eliminando a etapa de extração do processo. Isso permite produzir metanol de forma direta a partir do metano, em um ciclo contendo apenas duas etapas, oxidação e reação. Um avanço para o processo cíclico, em que não só o aumento da produtividade é importante, mas a redução do tempo de ciclo também pode oferecer um impacto positivo no processo (LANGE *et al.*, 2019)

Tabela 10. Conversão isotérmica de metano em metanol a 350°C e diferentes pressões.

Ensaio	Pressão (bar)	CH <sub>3</sub> OH (μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>A</sup>	CH <sub>3</sub> OH (μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>B</sup>
1	1	92	140
2	5	74	-
3	10	5	-
4	15	0	158
5	30	0	176

A: Ensaio realizado com reator sob fluxo; B: Ensaio realizado em batelada.

#### 5.2.4. Dessorção de metanol em alta pressão

Com a descoberta de que o metanol é desorvido na corrente de metano mesmo na ausência de água, essa dessorção foi investigada na pressão de 30 bar.

Sushkevich e Bokhoven (2019) obtiveram cerca de 360 μmol<sub>metanol</sub>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> (0,249 mol<sub>metanol</sub>.mol<sub>Cu</sub><sup>-1</sup>) com a zeólita CuFAU após uma hora de reação, ao utilizarem

15 bar de metano. Esse resultado, superior a  $167 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  obtido nesse trabalho pode estar relacionado ao tempo de contato do metano com o catalisador. Com base nisso, foi proposto no presente trabalho, uma reação com 60 min de duração a 30 bar, que forneceu  $305 \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  ( $0,294 \text{ mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ ), resultado superior ao obtido pelos pesquisadores quando comparado ao rendimento por mol de cobre. O gráfico da Figura 21 apresenta o metanol desorvido através do tempo de reação com metano para esse ensaio.

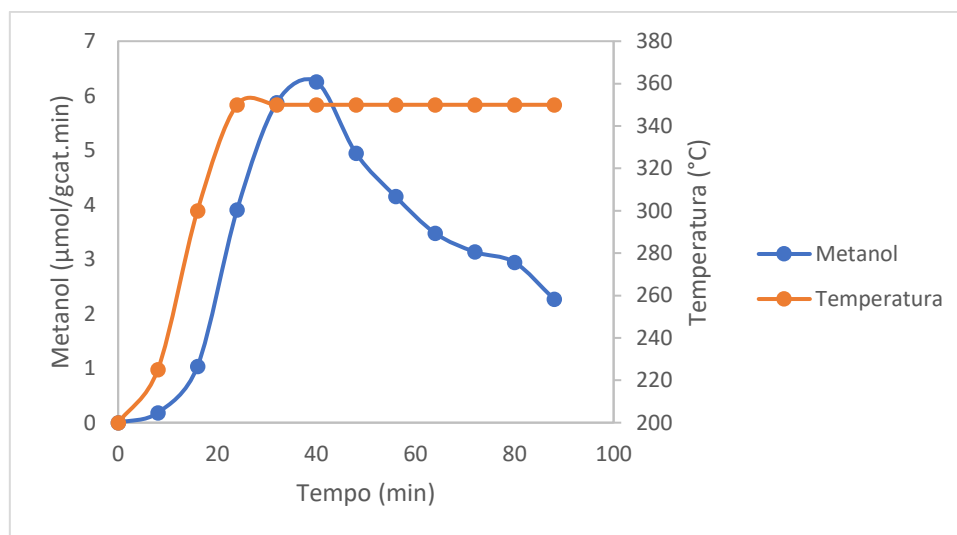


Figura 21. Metanol desorvido em função da temperatura a 30 bar de  $\text{CH}_4$ , com aquecimento de 200 a  $400^{\circ}\text{C}$  e posterior reação a  $400^{\circ}\text{C}$  por 60 min.

O gráfico da Figura 21 apresenta uma taxa máxima de  $360 \mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$ , porém esse valor logo decai. Além disso, essa reação não foi realizada de forma isotérmica. Esse aumento significativo na quantidade de metanol ao atingir  $350^{\circ}\text{C}$  demonstra que otimizar os parâmetros reacionais pode melhorar o desempenho do processo, embora, nesse caso, o aumento do tempo do ciclo não o viabilize. Foram realizados ensaios semelhantes no intervalo de tempo de 30 min em temperatura constante ( $400^{\circ}\text{C}$ ), para zeólitas do tipo Cu-EMT e Cu-CHA, demonstrando que o  $\text{CO}_2$  é capaz de proporcionar a desorção do metanol em diferentes tipos de zeólitas. Os resultados podem ser observados no **Apêndice D**.

### 5.2.5. Influência do $\text{CO}_2$ na desorção do metanol

A fim de melhorar o desempenho do processo, como discutido no tópico anterior, tanto a pressão quanto a temperatura foram investigadas para um processo cíclico, com os resultados apresentados na Tabela 11. Embora a

produtividade tenha aumentado com o aumento da pressão, passando de 81 para 125  $\mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  para 1 e 30 bar, respectivamente. Já a reoxidação da amostra não foi favorecida ao aumento da pressão, com a produtividade caindo pela metade, passando de 125 para 60  $\mu\text{mol}_{\text{metanol}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  a 30 bar de metano. Esse resultado pode estar associado a temperatura do ciclo, que pode estar muito baixa e não promover a reoxidação das espécies ativas ou suficientemente alta para causar oxidação direta do metano em  $\text{CO}_2$  e água. Entretanto, 350°C se mostra como a temperatura que promove maior rendimento de metanol no primeiro ciclo, embora não favoreça a reoxidação. A Figura 22 apresenta o gráfico de desorção de metanol ao decorrer do tempo ao longo de dois ciclos para uma pressão de 15 bar e 350°C, com reação de 30 minutos.

Tabela 11. Conversão isotérmica contínua de metano em metanol a diferentes temperaturas (15 bar) e pressões (350°) de metano em 30 minutos de reação.

	<b>1 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>30 bar</b>
<b>Ciclo 1</b>	81 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,08 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	167 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,16 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	125 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,12 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$
<b>Ciclo 2</b>	-	80 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,08 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	60 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,06 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$
	<b>300°C</b>	<b>350°C</b>	<b>400°C</b>
<b>Ciclo 1</b>	101 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,10 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	167 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,16 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	77 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,07 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$
<b>Ciclo 2</b>	166 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,16 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	80 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,08 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 0,03 $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$

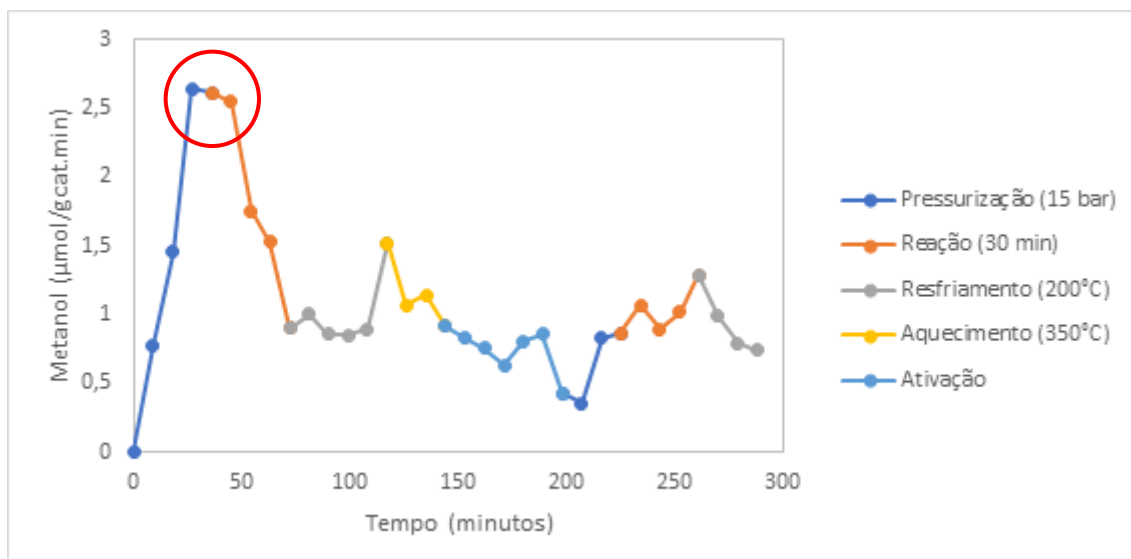


Figura 22. Metanol desorvido ao longo de dois ciclos reacionais com aquecimento a 350°C em CO<sub>2</sub>, ativação em CO<sub>2</sub> a 350°C e 1 bar por 60 min, pressurização a 15 bar e 350°C em CH<sub>4</sub>, reação a 15 bar e 350°C em CH<sub>4</sub> por 30 min, resfriamento de 350 a 200°C em CH<sub>4</sub>.

Durante o primeiro ciclo reacional, observado na Figura 22, há um ponto de máxima desorção praticamente constante em torno de  $2,5 \mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})^{-1}$  com duração aproximada de 18 minutos. Esse resultado pode significar um avanço para a área da catálise heterogênea, se ao atingir o equilíbrio do processo  $150 \mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$  forem formados e desorvidos na própria corrente gasosa.

Verifica-se na Tabela 11, que uma temperatura mais baixa, em torno de 300°C, seria a temperatura ideal para garantir o rendimento de metanol ao decorrer de diversos ciclos, com aumento de metanol de 101 para  $166 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  do primeiro para o segundo ciclo, respectivamente. Temperaturas elevadas associadas a altas pressões podem favorecer a oxidação direta do metano a outros compostos, como acetaldeído (WANG *et al.*, 2017), presente em pequenas quantidades na reação a 350°C e ausente no segundo ciclo a 300°C.

A Figura 23 apresenta o gráfico de desorção de metanol ao decorrer do tempo ao longo de dois ciclos para uma pressão de 15 bar e temperatura de 300°C, com reação de 30 minutos.



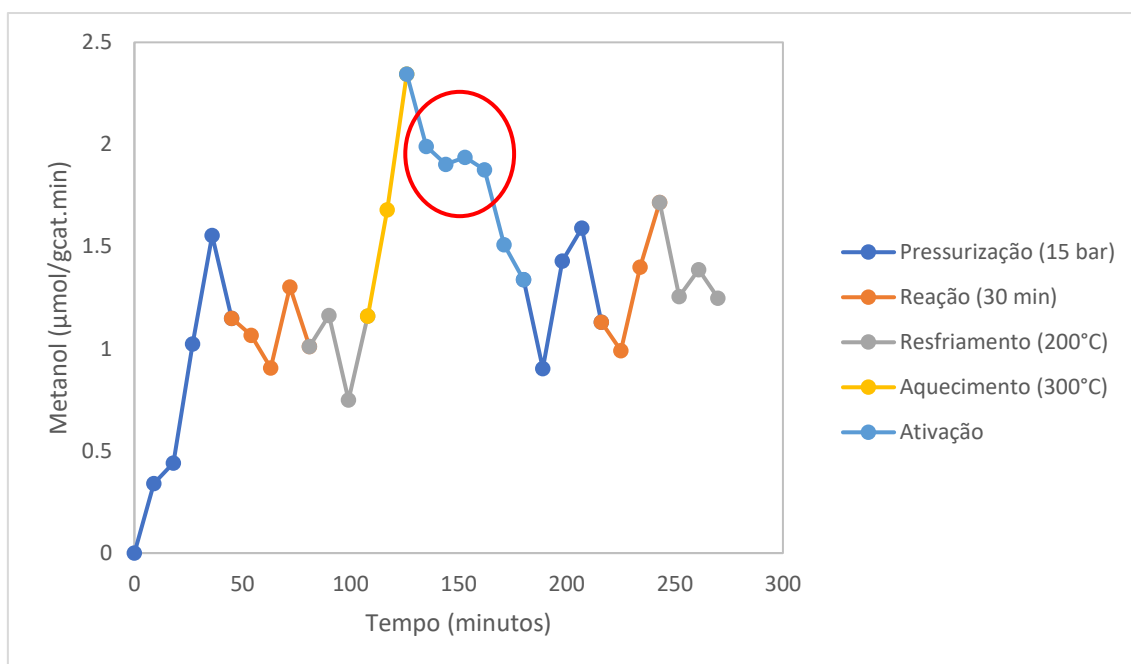


Figura 23. Metanol dessorvido ao longo de dois ciclos reacionais com aquecimento a 300°C em CO<sub>2</sub>, ativação em CO<sub>2</sub> a 300°C e 1 bar por 60 min, pressurização a 15 bar e 300°C em CH<sub>4</sub>, reação a 15 bar e 300°C em CH<sub>4</sub> por 30 min, resfriamento de 300 a 200°C em CH<sub>4</sub>.

Ao analisar o gráfico, percebe-se que o primeiro ciclo apresenta uma taxa máxima formação de metanol obtida no fim da primeira pressurização em cerca de  $1,5 \mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})^{-1}$  ( $90 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ), inferior a obtida a 350°C. Além disso, nesse procedimento a dessorção de metanol se mantém constante em aproximadamente  $2,0 \mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})^{-1}$  ( $120 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ) por cerca de 35 minutos na etapa de ativação. Durante a etapa de ativação, CO<sub>2</sub> está passando pelo reator, o que significa que esse gás também pode influenciar na dessorção do metanol.

Com base na discussão anterior, foi avaliada a dessorção do metanol na corrente de metano e CO<sub>2</sub> ao decorrer de dois ciclos reacionais a fim de determinar a influência que esse oxidante pode exercer na dessorção. Os testes foram realizados a pressão ambiente, a fim de eliminar a influência da pressão. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para ciclos isotérmicos a 400°C, sendo essa a temperatura escolhida por ter apresentado rendimento máximo de metanol a pressão ambiente, como descrito no tópico 5.2.1.

Tabela 12. Dessorção de metanol em ciclos modulados isotérmicos a 400°C e pressão ambiente.

	<b>Fluxo CH<sub>4</sub></b>	<b>Fluxo CO<sub>2</sub></b>	<b>Total</b>
	<b>30 minutos</b>	<b>60 minutos</b>	
<b>Ciclo 1</b>	77 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$	85 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$	162 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$
	0,07 mol.mol <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>	0,08 mol.mol <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>	0,16 mol.mol <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>
<b>Ciclo 2</b>	60 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$	79 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$	139 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$
	0,06 mol.mol <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>	0,08 mol.mol <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>	0,13 mol.mol <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>

Como observado na Tabela 12, o valor total de metanol obtido para a reação em 400°C e pressão ambiente foi de 162  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  em 90 minutos, valor esse similar aos 167  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  obtido a 15 bar e 350°C em 117 min. Esse resultado sugere que é possível promover a dessorção do metanol mesmo em pressão ambiente, produzindo a mesma quantidade, em menor tempo. A reoxidação também mostrou eficiência com redução de apenas 14% quando comparado ao primeiro ciclo. Segundo Lange *et al.* (2019) reduzir o tempo de ciclo e aumentar a taxa de formação de metanol são alternativas para tornar o processo de oxidação direta competitivo.

A Figura 24 apresenta o perfil de dessorção de metanol ao decorrer do tempo para o ensaio da Tabela 12.

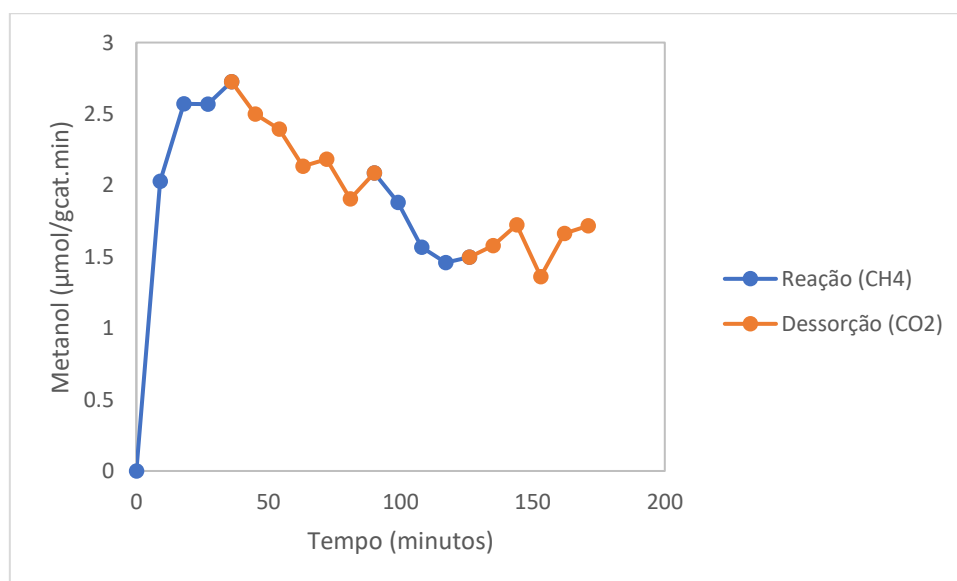


Figura 24. Metanol desorvido para ciclos isotérmicos modulados CH<sub>4</sub> (30 min)/CO<sub>2</sub> (60 min) a 400°C e pressão ambiente.

A máxima taxa de metanol para 400°C a pressão ambiente está em torno de 2,5  $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})^{-1}$  (150  $\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ), assim como obtido a 15 bar e 350°C. O perfil apresentado na Figura 24 sugere que esse valor decai e demonstra uma constância em torno de 1,5  $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})^{-1}$  (90  $\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ) ao decorrer do tempo, adicionando ao sistema apenas  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Porém, segundo o trabalho desenvolvido por Narsimhan *et al.* (2016), um longo tempo é necessário até que seja atingido um regime permanente utilizando  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Com isso, os tópicos que seguem estão relacionados a um processo contínuo de oxidação de metano a metanol.

### 5.3. Ensaio catalíticos em processo contínuo

#### 5.3.1. Influência da mistura $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ na taxa de Metanol

A fim de avaliar a reação contínua em regime permanente sob a influência do  $\text{CO}_2$ , ensaios foram realizados sob diferentes condições de mistura  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . Para isso, foi realizada uma etapa de ativação com  $\text{CO}_2$ , seguida da reação contínua com a mistura a 15 bar e 400°C. Também foi realizado um ensaio apenas em corrente de  $\text{CH}_4$  após ativação, para obter um branco do processo. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 13. Verifica-se que a taxa média de formação de metanol permanece praticamente constante quando comparada a reação sob mistura 10:1 com a reação sob corrente única de metano. Ou seja, a presença do  $\text{CO}_2$  não causou impacto positivo no rendimento do metanol, assim como não favoreceu sua dessorção. Assim como, na reação sob mistura 1:1 houve decréscimo na taxa média de formação de metanol. Segundo Sun *et al.* (2021), a mistura de metano com altas quantidades de oxidante pode favorecer a subsequente oxidação do metanol a outros compostos.

Tabela 13. Compostos quantificados na corrente de saída em 3 horas de oxidação contínua de metano a metanol, a 15 bar e 400°C.

	Metanol	CO	CO <sub>2</sub>
<b>CH<sub>4</sub></b>			
<b>120 mL.min<sup>-1</sup></b>	163,2 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	55,8 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	166,2 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>
	482 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	178 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	543 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
<b>Mistura 1:1</b>			
<b>(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>)</b>			
<b>60 mL.min<sup>-1</sup></b>	83,4 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	45,6 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	246.10 <sup>3</sup> μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>
<b>60 mL.min<sup>-1</sup></b>	294 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	145 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	761.10 <sup>3</sup> μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
<b>Mistura 10:1</b>			
<b>(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>)</b>			
<b>120 mL.min<sup>-1</sup></b>	163,8 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	90,6 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	44.10 <sup>3</sup> μmol.(g <sub>cat</sub> .min) <sup>-1</sup>
<b>12 mL.min<sup>-1</sup></b>	566 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	273 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	134.10 <sup>3</sup> μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>

Com base nos resultados apresentados na Tabela 13, também é possível observar uma diferença nas quantidades totais de metanol produzido, sendo praticamente constante para as misturas e inferior para o metano puro. Isso está associado ao regime transiente, pois até se atingir o regime estacionário, ocorrem flutuações da taxa, além de que esse tempo varia de acordo com as condições do processo.

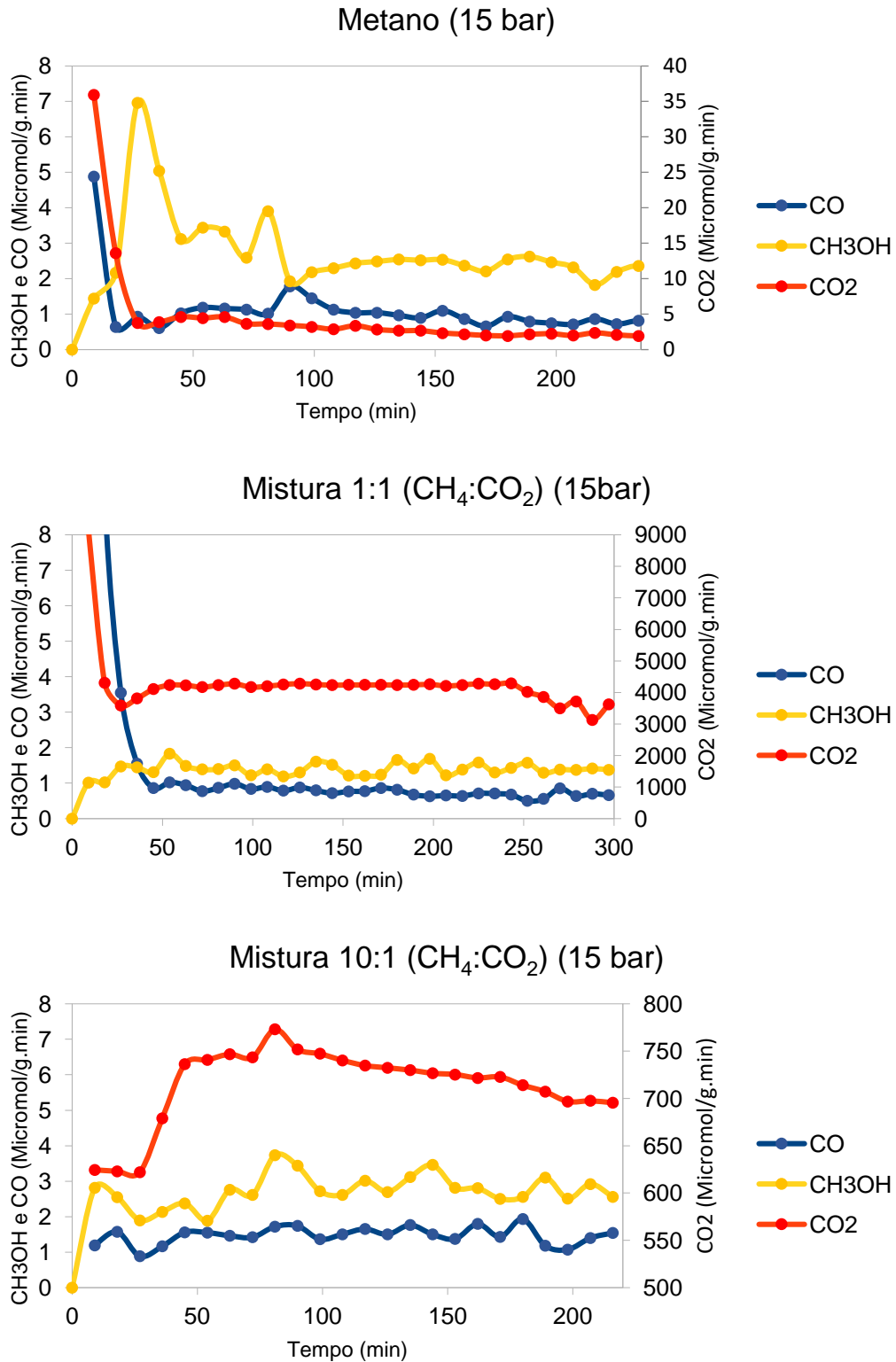


Figura 25. Taxas dos componentes da corrente de saída (CO, CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>) na oxidação contínua direta do metano a metanol para corrente de entrada contendo CH<sub>4</sub> puro e misturas de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> a 15 bar e 400°C.

A Figura 25 apresenta os gráficos para cada processo apresentado na Tabela 13, exemplificando essa questão. Com base neles é possível observar que a adição de CO<sub>2</sub> realmente não causa ganho significativo na taxa de metanol, além de proporcionar maior quantidade de CO<sub>2</sub> na corrente de saída, dificultando a separação do metanol. Isso leva a concluir que a reação pode ser realizada sob fluxo único de metano, sem adição de uma fonte externa de oxigênio. Entretanto, para que o metanol esteja sendo formado de maneira contínua, alguma fonte interna de oxigênio está sendo responsável por reoxidar o cobre, permitindo que a reação continue ocorrendo.

Para avaliar se parte do CO<sub>2</sub> fica adsorvido na zeólita, podendo estar agindo como fonte contínua de oxigênio, ensaios de variação de massa foram realizados na termobalança. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 14.

Tabela 14. Variação da massa da CuFAU obtidas na termobalança na ausência e presença de CO<sub>2</sub>.

<b>Ausência de CO<sub>2</sub></b>		<b>Presença de CO<sub>2</sub></b>	
<b>Massa Inicial</b>	14,1 mg	<b>Massa Inicial</b>	14,3 mg
6,6% Cu	0,931 mg 14,6 μmol <sub>Cu</sub>	6,6% Cu	0,944 mg 14,8 μmol <sub>Cu</sub>
Oxigênio	0,117 mg	Oxigênio	0,119 mg
autorredução do Cu	7,3 μmol <sub>O</sub>	autorredução do Cu	7,4 μmol <sub>O</sub>
<b>Massa Final</b>	10,5 mg	<b>Massa Final</b>	10,9 mg
<b>ΔMT</b>	3,6 mg	<b>ΔMT</b>	3,4 mg
ΔMT - espécies autorreduzidas	3,6 - 0,117 = 3,483 mg (24,7%)	ΔMteórica	3,53 mg
		Espécies de CO <sub>2</sub> adsorvidas	3,53 - 3,4 = 0,13 mg 2,95 μmol <sub>CO2</sub>
<b>Espécies autorreduzidas</b>	518 μmol <sub>O</sub> /g <sub>cat</sub>	<b>Espécies de CO<sub>2</sub> adsorvidas</b>	206 μmol <sub>CO2</sub> /g <sub>cat</sub>

Na ausência de dióxido de carbono, foi utilizado gás inerte, a fim de avaliar a autorredução do cobre. Ou seja, as espécies de oxigênio que são desorvidas ao longo do aumento da temperatura. Segundo a análise de ICP (Tabela 9) a amostra contém 6,6% de cobre em sua estrutura, ou seja 6,6% da massa inicial

corresponde a massa de cobre. Como dois átomos de cobre estão ligados a um átomo de oxigênio, a quantidade em mols de oxigênio dessorvido proveniente da autorredução do Cu corresponde à metade da quantidade de cobre. Com isso, subtraindo a massa correspondente ao oxigênio dessorvido por autorredução do Cu da variação total de massa do catalisador, obtém-se a variação de massa do catalisador decorrente da perda de outros componentes (24,7%), como água e hidróxidos.

Na presença de CO<sub>2</sub>, a corrente do gás foi mantida até 400°C, mostrando que também houve redução na massa do catalisador associada a perda de água e/ou outros compostos, como destacado anteriormente. Entretanto, após essa temperatura, a corrente de CO<sub>2</sub> foi substituída por inerte para avaliar a dessorção do CO<sub>2</sub>, já que segundo Sushkevich e Bokhoven (2019) a zeólita CuFAU não dessorve grande quantidade de CO<sub>2</sub>, ao contrário da CuMOR que começa a dessorver esse composto a partir de cerca de 300°C.

Para avaliar a presença de CO<sub>2</sub> adsorvido na amostra, considerando que todo o cobre foi mantido em sua forma oxidada pela presença do oxidante, foi subtraída da variação de massa total a porcentagem equivalente a perda de água e outros compostos obtida no ensaio anterior (24,7%). Com isso, obteve-se uma massa residual de 0,13 mg que provavelmente corresponde a quantidade CO<sub>2</sub> adsorvida na amostra (2,95 μmol).

Com base nesses cálculos, essa amostra é capaz de fornecer cerca de 724 μmol de oxigênio para a formação do metanol. Além disso, segundo Sushkevich e Bokhoven (2019), a alta hidrofiliabilidade das zeólitas pode fazer com que os produtos oriundos da reação sejam readsorvidos. De acordo com Sun et al. (2021), a água proveniente da reação ou da oxidação do metanol pode fornecer oxigênio para atuar como reoxidante dos sítios ativos de cobre. Dessa forma, tanto o oxigênio proveniente do CO<sub>2</sub> adsorvido, quanto o proveniente da água formada durante o processo reacional, podem estar reoxidando os sítios ativos de cobre, dando continuidade à formação do metanol ao decorrer do tempo.

A adsorção de CO<sub>2</sub> nas cavidades da zeólita também pode estar sendo responsável pelo maior rendimento em metanol quando comparado ao uso de oxigênio, como discutido no tópico 5.2.2. Esse fato pode estar relacionado ao

processo de difusão do oxigênio na ativação das espécies ativas de Cu, podendo essa ser a etapa que limita o processo. De acordo com Liu et al. (2024) a alta seletividade de espécies diméricas de cobre na formação do metanol se originam de suas espécies reativas de O que abstraem o H do metano e o radical metil resultante forma a ligação C-O com a superfície OH, todavia essas espécies reativas (Cu-O-Cu) podem oxidar excessivamente o metanol. Com base nisso, pode ser que a difusão do oxigênio ocorra de forma lenta e durante o processo de formação do metanol essa etapa esteja concomitantemente acontecendo, oxidando esse metanol formado em CO<sub>2</sub> e água. Com isso, o uso de CO<sub>2</sub> como oxidante pode estar favorecendo a formação do metanol, já que eliminaria essa difusão mais lenta por estar presente na zeólita participando ativamente da formação do metanol através da oxidação das espécies ativas, aumentando seu rendimento por diminuir as sucessivas oxidações, diminuindo o tempo de formação do metanol e favorecendo sua dessorção.

### **5.3.2. Influência da vazão de metano na taxa de metanol**

Após identificar a presença de CO<sub>2</sub> adsorvido na amostra e discutir como a reação pode estar ocorrendo de forma contínua na ausência de oxidante, foi avaliada a influência da vazão de metano na taxa de formação do metanol, com resultados contidos na Tabela 15. Os resultados mostram que para uma baixa (30 mL.min<sup>-1</sup>) ou alta (200 mL.min<sup>-1</sup>) vazão de metano a quantidade de metanol diminui. Portanto, há uma vazão média em torno de 120 mL.min<sup>-1</sup> que fornece um valor máximo de taxa de formação de metanol para esse sistema de reação. De acordo com Le et al. (2017), a produção de metanol pode ser influenciada pela quantidade de metano na corrente. No caso do presente trabalho, pode ser que para baixas vazões de metano, mais tempo seja necessário para preencher todo o reator e carregar o metanol dessorvido para a corrente de saída. Pois, para essa condição, a quantidade CO<sub>2</sub> é praticamente a mesma que nas outras, com baixa quantidade de CO, podendo significar baixa reoxidação das espécies ativas, que absorvem o oxigênio do CO<sub>2</sub> formando CO. Por outro lado, alta vazão de metano faz com que o gás passe rapidamente pelo reator, não atingindo o tempo mínimo necessário para a reação ocorrer nos sítios ativos da zeólita. Pois, devido a quantidade praticamente constante de CO<sub>2</sub>, essa condição não favoreceu a oxidação do metanol a dióxido de carbono e água quando comparada as demais.



Tabela 15. Compostos quantificados na corrente de saída em 2 horas de oxidação contínua de metano a metanol, a 15 bar e 400°C.

Vazão CH <sub>4</sub>	Metanol	CO	CO <sub>2</sub>
<b>30 mL.min<sup>-1</sup></b>	43,2 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	33,6 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	133,8 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>
	73,4 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	75,5 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	308,8 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
<b>120 mL.min<sup>-1</sup></b>	156,6 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	55,8 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	166,2 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>
	351,1 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	135,4 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	428,4 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
<b>200 mL.min<sup>-1</sup></b>	71,4 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	52,2 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>	126,0 μmol.(g <sub>cat</sub> .h) <sup>-1</sup>
	122,7 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	105,5 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	282,1 μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>

Os gráficos relativos aos ensaios da Tabela 15 estão apresentados na Figura 26. A partir deles é possível observar que para uma baixa vazão leva-se mais tempo para que o regime estacionário seja atingido, corroborando com o que já foi discutido anteriormente. Ou seja, que leva um grande período de tempo para preencher o reator, dificultando o carregamento do metanol desorvido na corrente de saída. Entretanto, para alta vazão a taxa de CO<sub>2</sub> se mantém sempre superior à de metanol, contrário a vazão de 120 mL.min<sup>-1</sup>, que promove taxas semelhantes dos dois compostos. Pode-se associar essa semelhança nas taxas a reoxidação da zeólita, pois ao mesmo tempo que o metanol está sendo formado, mesma quantidade de CO<sub>2</sub> é formado reoxidando continuamente a amostra. Podendo esse CO<sub>2</sub> ser resultado da superoxidação do metano. Já para a alta vazão, embora seja capaz de promover a mesma quantidade de CO<sub>2</sub>, a formação de metanol é prejudicada pelo curto tempo de contato com o metano, como já foi mencionado.

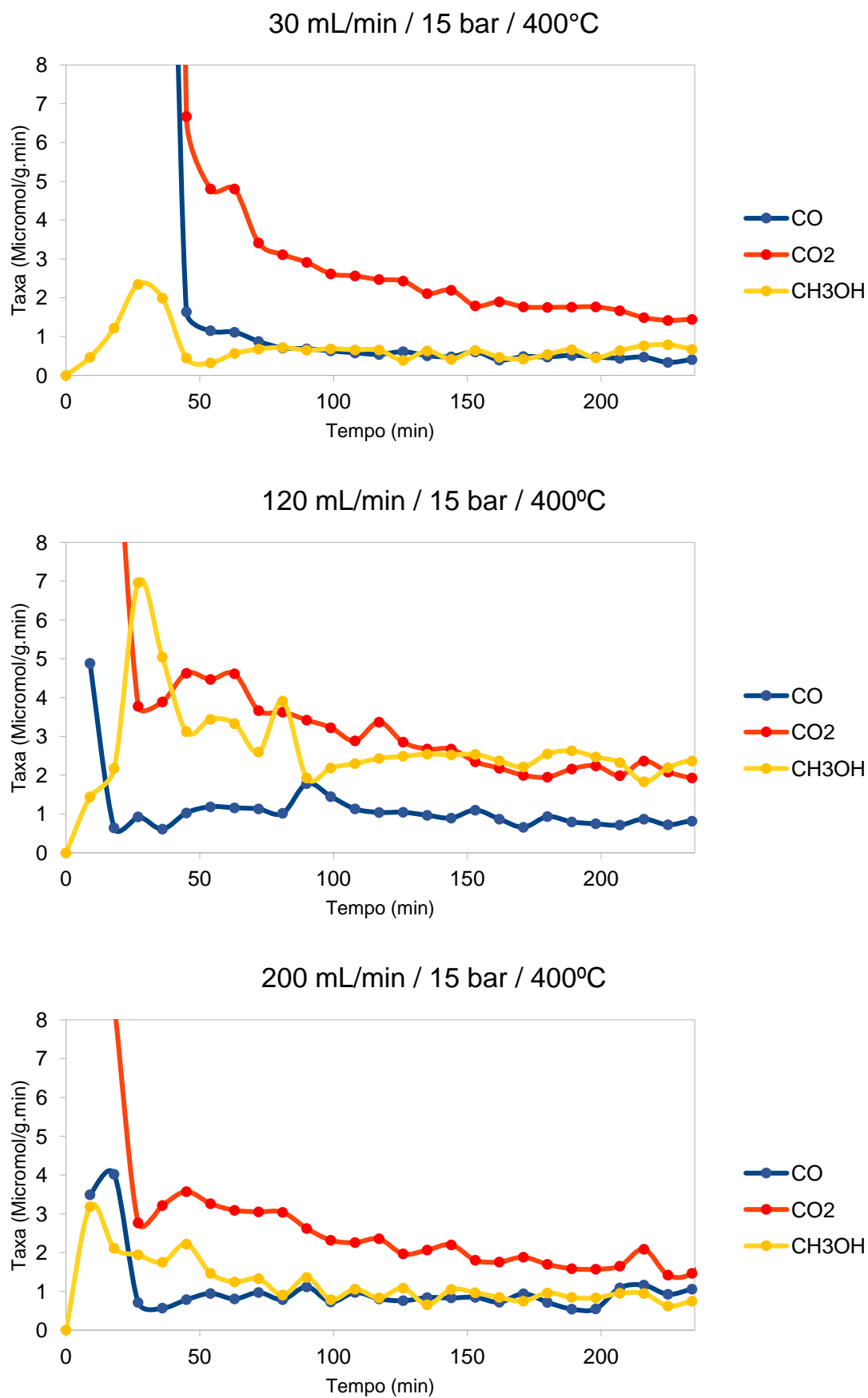


Figura 26. Taxas dos componentes da corrente de saída na oxidação contínua direta do metano a metanol para diferentes vazões de CH<sub>4</sub>.

### 5.3.3. Influência da pressão de metano na taxa de metanol

Identificada a melhor vazão de metano, a pressão de reação foi avaliada com objetivo de aumentar a taxa de formação de metanol, com resultados contidos na Tabela 16.

Tabela 16. Compostos quantificados na corrente de saída em 2 horas de oxidação contínua de metano a metanol a 400°C e diferentes pressões de metano.

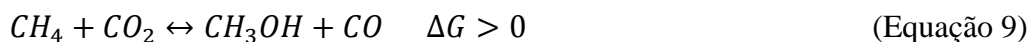
Pressões (bar)	Metanol	CO	CO <sub>2</sub>
<b>1</b>	81,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	312,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	462,0 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	207,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	2.239,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	4.781,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
<b>7</b>	162,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	42 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	135,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	349,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	93,2 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	317,8 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
<b>15</b>	156,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	55,8 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	166,2 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	351,1 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	135,4 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	428,4 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
<b>30</b>	58,8 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	110,4 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	257,4 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	99,6 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	236,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	597 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Analisando os dados contidos na Tabela 16 é possível observar que na pressão de 1 bar há quantidades elevadas de CO e CO<sub>2</sub>, com uma taxa de metanol reduzida em comparação com a pressão de 7 e 15 bar. Isso pode estar relacionado a permanência do CO<sub>2</sub> por mais tempo no reator devido a ausência da etapa de  $\Delta P$ , como pode ser verificado na Figura 27. Pois, como discutido no tópico 5.2.6, grandes quantidades de CO<sub>2</sub> não favorecem o rendimento de metanol. As pressões de 7 e 15 bar fornecem as melhores taxas de metanol, entretanto o aumento da pressão vai acarretando no aumento do CO e CO<sub>2</sub>, indicando a oxidação consecutiva do metanol. Esse fato fica evidente na pressão de 30 bar, com redução do metanol e aumento na taxa de CO<sub>2</sub>, que chegou a praticamente dobrar.

Os gráficos relativos aos ensaios da Tabela 16 estão apresentados na Figura 27. No gráfico referente a pressão de 1 bar observa-se que embora a taxa de metanol tenha atingido um equilíbrio, as de CO e CO<sub>2</sub> continuam decrescendo. Como já

mencionado, a ausência da etapa de  $\Delta P$  retarda o equilíbrio, ocorrendo uma reação com mistura de  $CH_4$  e  $CO_2$ , reduzindo a taxa de formação de metanol. Já para as pressões de 7 e 15 bar, observa-se um comportamento semelhante entre as duas, com um leve aumento na taxa de  $CO_2$ , que cai ao decorrer do tempo para a primeira e continua constante para a segunda, respectivamente. Em 30 bar o aumento da quantidade de  $CO_2$  vem seguido da redução na taxa de metanol, mostrando que o aumento da pressão vai aumentando gradativamente a oxidação do metanol a outros produtos.

Um estudo termodinâmico da oxidação direta do metano a metanol com uso de  $CO_2$  foi realizado por Sumikawa (2022). Esse estudo identificou que embora a reação 5 seja não espontânea devido a variação positiva da energia de Gibbs, a termodinâmica favorece essa reação à altas temperaturas devido a diminuição da energia livre de Gibbs. Porém, a pressão não apresentou influência significativa no rendimento do metanol, obtendo um rendimento de metanol próximo ao máximo a uma pressão de 15 bar e temperatura superior a  $350^\circ C$ .



Embora a Equação 9 seja reagente-favorecida e termodinamicamente limitada, a ativação da zeólita com  $CO_2$  é termodinamicamente favorecida (Sumikawa, 2022). Sendo assim, é necessário encontrar a condição termodinâmica de T e P que favorece a reação.

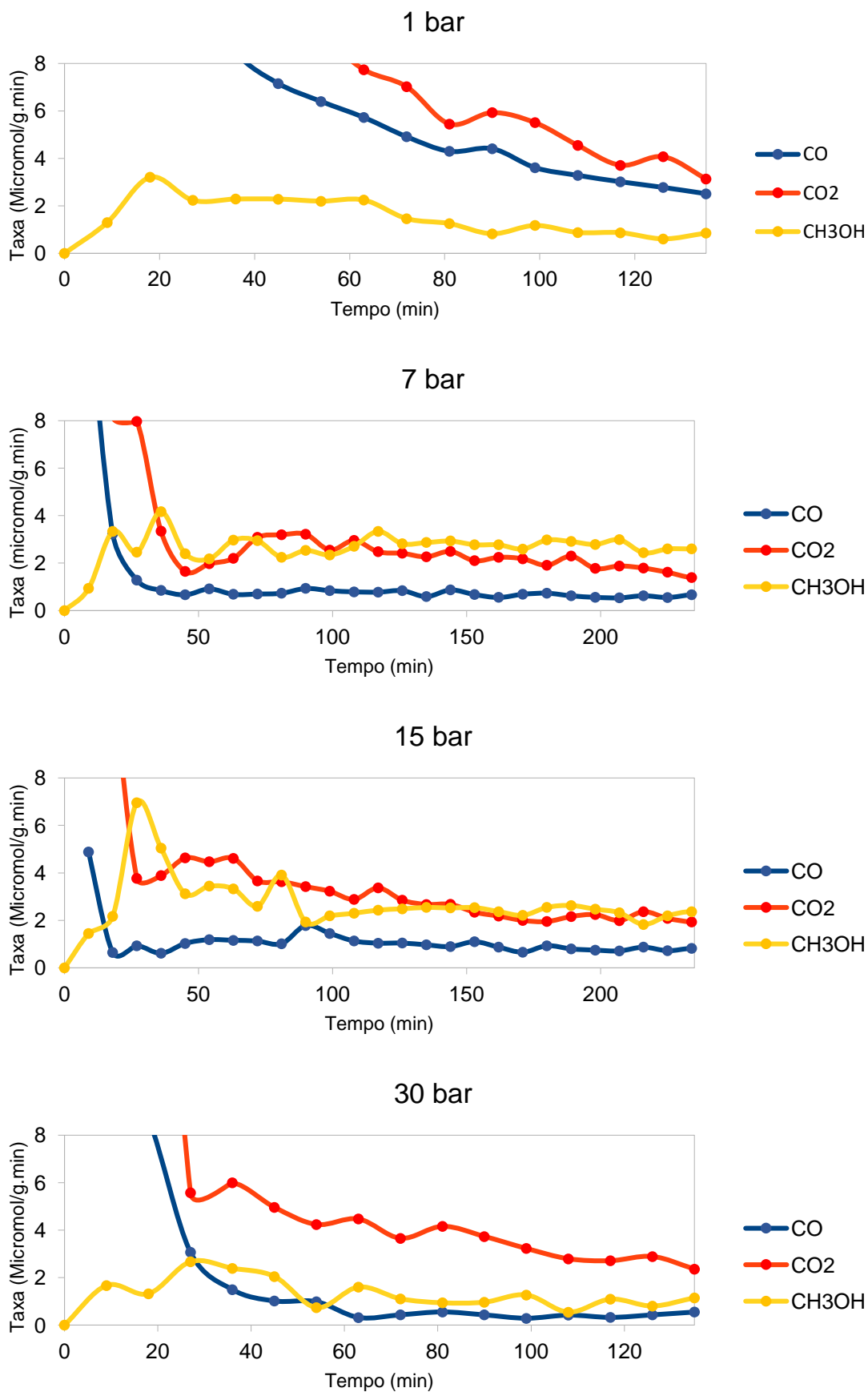


Figura 27. Taxas dos componentes da corrente de saída na oxidação contínua direta do metano a metanol para diferentes pressões de  $\text{CH}_4$ .

### 5.3.4. Influência da temperatura na taxa de metanol

Como discutido no tópico anterior, o aumento da temperatura pode favorecer a termodinâmica da reação, enquanto a pressão não exerce influência significativa. Porém, como a 7 bar foi obtido o melhor resultado de taxa de formação do metanol, testes de temperatura foram realizados a essa pressão, a fim de otimizar o processo. Os resultados estão contidos na Tabela 17.

Tabela 17. Compostos quantificados na corrente de saída em 2 horas de oxidação contínua de metano a metanol a 7 bar de metano e diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Metanol	CO	CO <sub>2</sub>
<b>350</b>	73,8 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	56,4 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	127,2 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	168,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	127,1 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	298,9 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
<b>400</b>	162,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	42 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	135,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	349,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	93,2 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	317,8 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
<b>450</b>	73,8 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	67,2 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	171,6 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$
	147,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	141,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	381,1 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Através dos dados apresentados na Tabela 17 observa-se que a taxa de metanol aumenta de 350°C para 400°C, sendo esse o máximo atingido, pois logo decai em 450°C. Já a taxa de CO apresenta comportamento contrário. Segundo Sumikawa (2022), o aumento da quantidade de CO favorece de forma termodinâmica a formação dos reagentes da Equação 9, sendo que no equilíbrio, a formação de água ocorre de forma preferencial, indicando a oxidação de boa parte do metanol formado. O autor destaca que entre 1-14 bar, a temperatura de 200 à 400°C favorece a formação do metanol chegando a 2 mols de metanol por mol de água. Já para maiores pressões (15-30 bar) e temperaturas (400-550°C), a seletividade diminuiu, chegando a  $2 \cdot 10^{-7}$  mol de metanol por mol de água.

Os gráficos relativos aos ensaios da Tabela 17 estão apresentados na Figura 28. De acordo com os gráficos observa-se que a taxa de CO<sub>2</sub> é superior a de metanol tanto para 350°C quanto para 450°C, assim como a quantidade de CO é mais alta que a obtida a 400°C. Indicando que a redução do metanol pode estar associada tanto a oxidação do mesmo devido a elevada taxa de CO<sub>2</sub> quanto ao deslocamento da reação para formação dos reagentes devido a elevada taxa de CO.

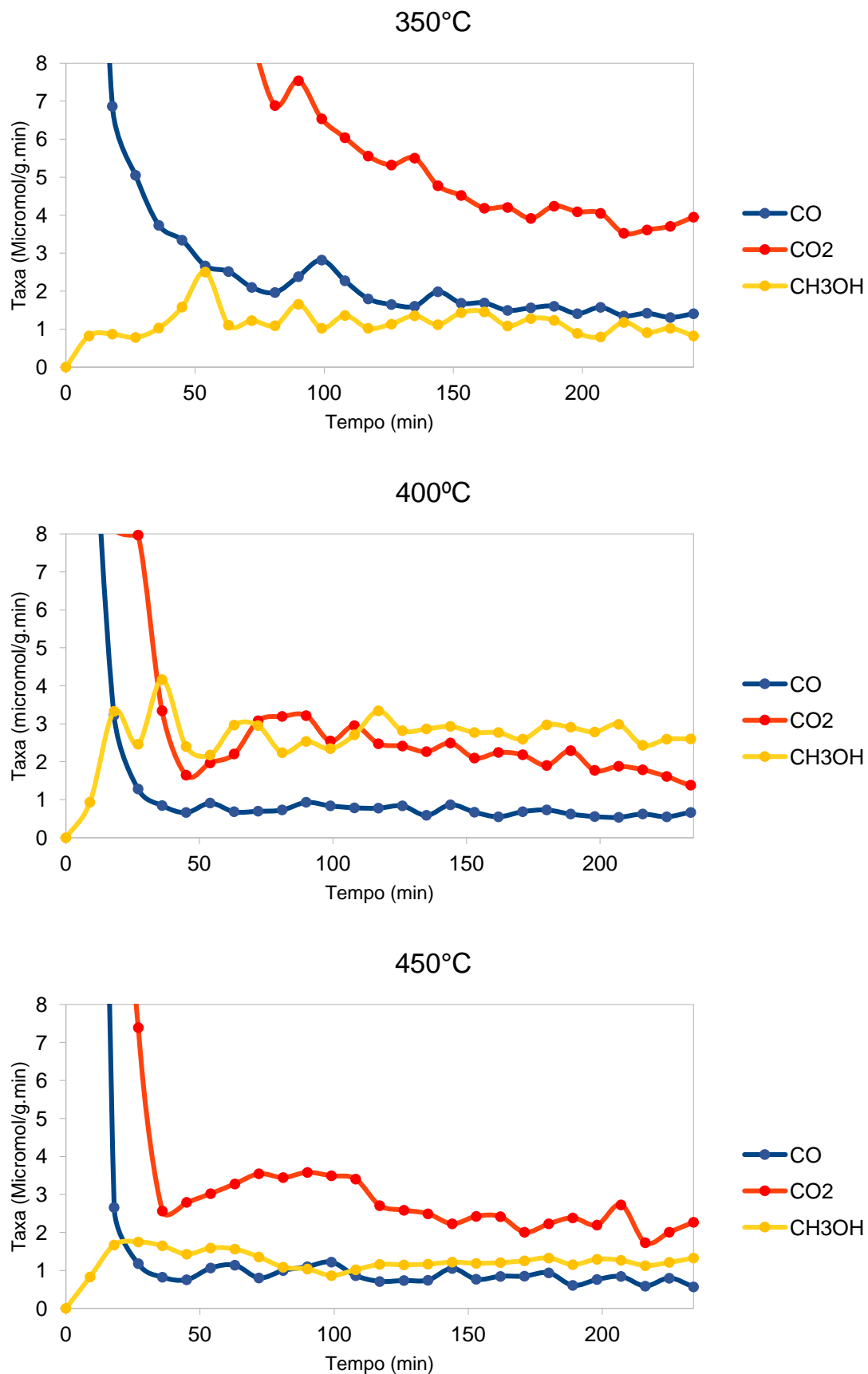


Figura 28. Taxas dos componentes da corrente de saída na oxidação contínua direta do metano a metanol para diferentes temperaturas de reação.

Ao avaliar a corrente de saída de todos os ensaios catalíticos apresentados, observa-se a formação de CO. Podendo este ser proveniente da combustão incompleta do metano ou da dissociação do CO<sub>2</sub> durante a oxidação as espécies ativas. O CO é caracterizado por ser um gás altamente perigoso, pois sua presença em grandes quantidades pode deixar uma pessoa inconsciente ou matar em poucos minutos. No Brasil, a NR-7 estabelece que a concentração limite para o CO é de 39 ppm para oito horas de trabalho (LACERDA et al., 2005). Contudo, avaliando a corrente de saída do processo apresentado no presente trabalho, em porcentagem molar, é obtida uma composição média de 99,83% de metano, 0,154% de metanol, 0,013% de CO<sub>2</sub> e 0,005% de CO. Além disso, a 400°C e 7 bar, onde foi obtida a melhor taxa de metanol para o processo, são formados 0,70  $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})^{-1}$ . Convertendo a quantidade de CO para ppm, em 8 horas seriam formados 9,4 ppm de CO, estando esse valor dentro do permitido pela legislação brasileira. Esses valores demonstram que uma quantidade muito baixa de CO é gerada durante o processo contínuo proposto, eliminando esse risco.

Uma sugestão para que o processo ocorra de forma segura, sem formação de gases tóxicos, seguiria o mecanismo apresentado na Figura 29 e 30. O mecanismo presente na Figura 29 demonstra como o CO<sub>2</sub> pode oxidar as espécies ativas de cobre gerando CO. Já a Figura 30 demonstra como esse CO pode ser oxidado pela água em CO<sub>2</sub>, e retornando ao processo, permitindo a reação contínua tendo água e CH<sub>4</sub> como reagentes, e CH<sub>3</sub>OH como único produto.

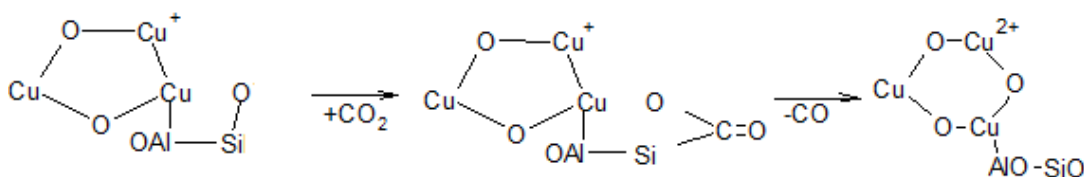


Figura 29. Mecanismo de oxidação das espécies ativas  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  com CO<sub>2</sub>.



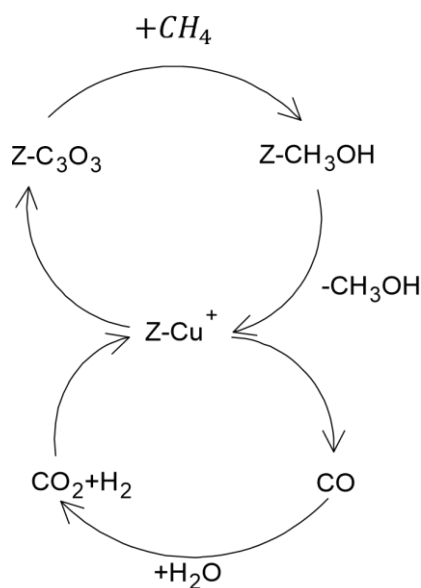


Figura 30. Mecanismo de reação contínuo através de Cu-FAU utilizando  $CO_2$  como oxidante resultando em metanol como único produto.

#### 5.4. Planejamento Experimental

Para investigar como a iteração entre pressão e temperatura influencia no rendimento de metanol, um delineamento composto central rotacional foi realizado. Os resultados da ANOVA para o rendimento de metanol estão apresentados na Tabela 18, já os valores da variável de resposta estão no Apêndice E.

Tabela 18. Análise de variância para a variável de resposta rendimento de metanol.

Fonte	SQ	df	MQ	F-valor	p-valor
<b>Modelo</b>	2525,10	2	1262,55	22,78	0,0005
<b>AB</b>	484,44	1	484,44	8,74	0,0183
<b>B<sup>2</sup></b>	2040,66	1	2040,66	36,81	0,0003
<b>Resíduos</b>	443,48	8	55,43		
<b>Falta de Ajuste</b>	316,36	6	52,73	0,8295	0,6370
<b>Erro Puro</b>	127,12	2	63,56		
<b>Total</b>	2968,58	10			

A = Pressão, B = Temperatura

Os p-valores inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos. Já o F-valor (0,83) da falta de ajuste indica que ela não é

significativa em relação ao erro puro, o que significa um bom ajuste do modelo. A Equação 10 apresenta a equação codificada para o modelo.

$$CH_3OH = 87,87 - 11 * AB - 18,17 * B^2 \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo A e B equivalentes a pressão e temperatura codificadas, respectivamente. As Equações 11 e 12 permitem obter os valores codificados das variáveis em relação aos valores reais.

$$P_{cod} = \frac{P_{real}-15,5}{10,28} \quad (\text{Equação 11})$$

$$T_{cod} = \frac{T_{real}-375}{53,19} \quad (\text{Equação 12})$$

Os valores correspondentes ao ajuste estatístico estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Coeficientes de ajuste do modelo de regressão.

<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	<b>R<sup>2</sup> predito</b>	<b>Precisão</b>
0,8506	0,8133	0,6913	9,3455

O R<sup>2</sup> predito está de acordo com o R<sup>2</sup> ajustado, com diferença inferior a 0,2. Já a precisão, que mede a relação sinal-ruído, apresenta valor superior a 4, indicando um sinal adequado. O gráfico de contorno e a superfície de resposta obtidos para o modelo estão presentes na Figura 31 e 32, respectivamente.

É possível observar, na Figura 32, um gráfico de função quadrática com máximo no centro (vermelho) e mínimo nas extremidades. Isso significa que há um ótimo entre 350-400°C para todas as pressões. Esse resultado corrobora com o que já foi discutido no tópico 5.2.8, que embora a temperatura apresente efeito significativo, a pressão não exerce grande influência no rendimento de metanol.

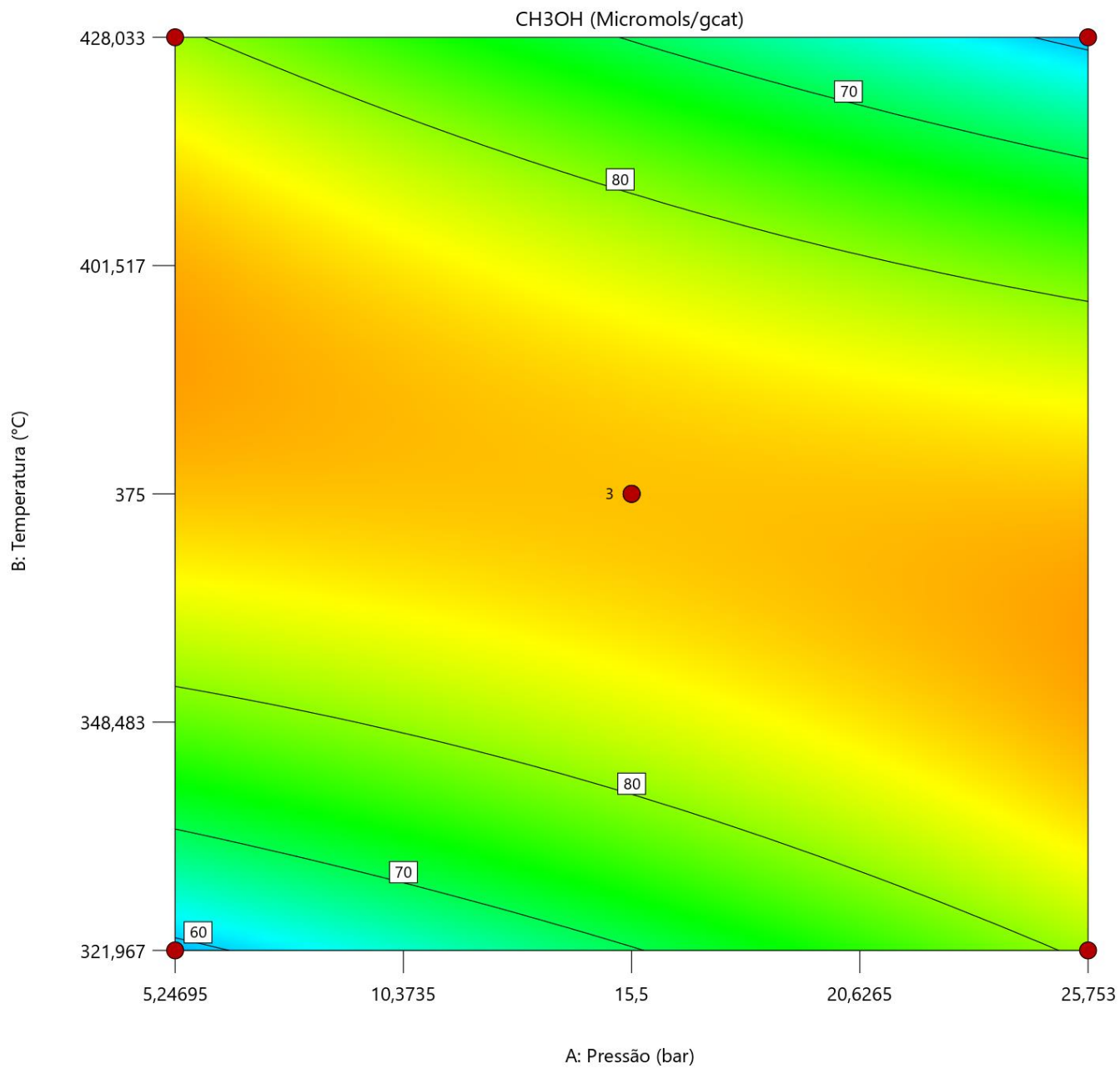


Figura 31. Gráfico de Contorno e Superfície de resposta para o rendimento de metanol em função da temperatura de reação e pressão de  $\text{CH}_4$ .

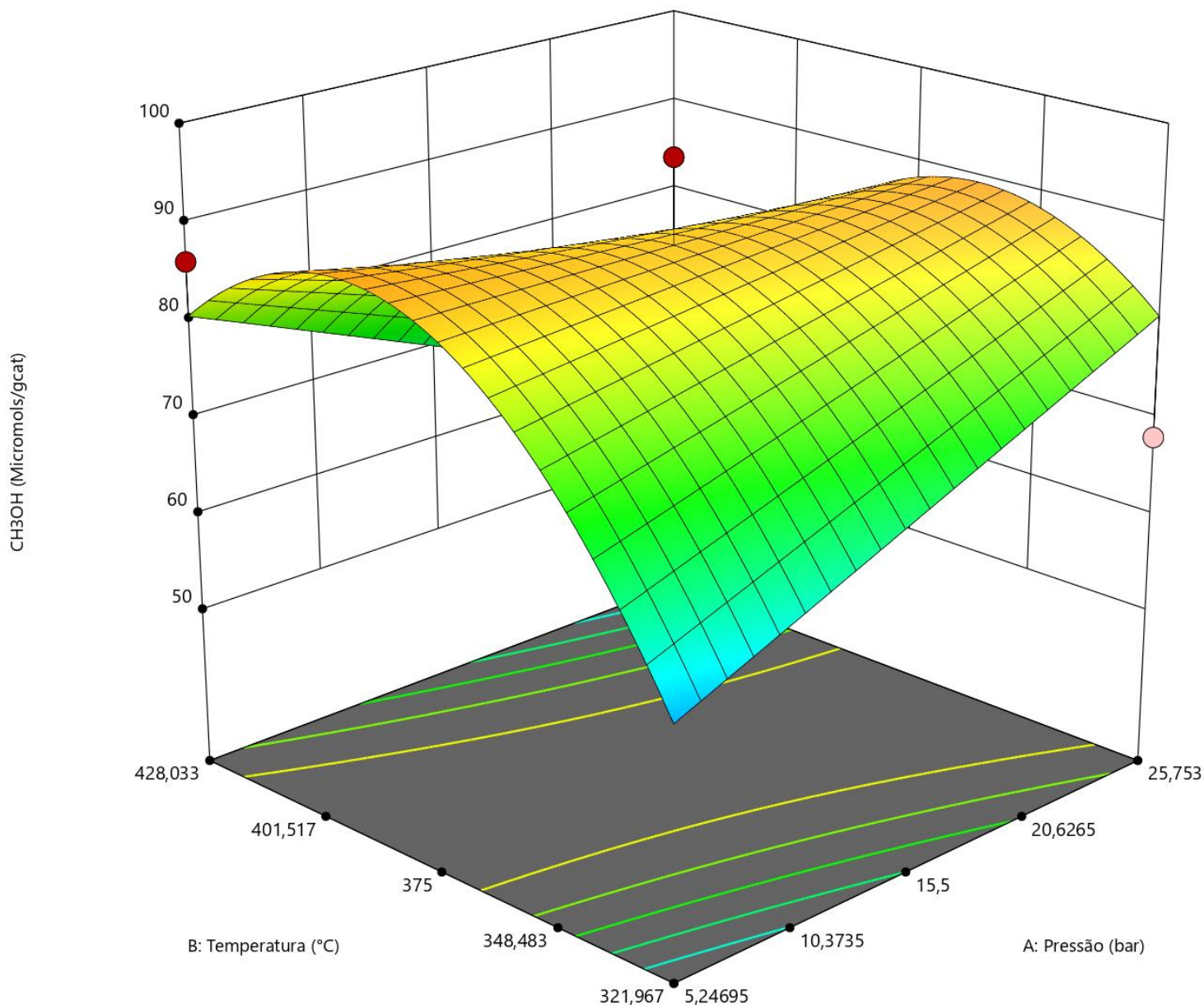


Figura 32. Gráfico de Superfície de Resposta 3D para o rendimento de metanol em função da temperatura de reação e pressão de CH<sub>4</sub>.

A Figura 33 apresenta o gráfico de otimização para o rendimento de metanol em função da pressão e temperatura. A otimização apresenta um valor máximo de metanol predito de  $89,5 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , sendo esse valor semelhante ao máximo obtido nesse ensaio ( $96 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) com desvio de 7%. Esse resultado demonstra que o máximo para essas condições de processo já foi alcançado, necessitando o ajuste de novos parâmetros, como adição de água, a fim de vencer a etapa limitante do processo, que é a velocidade de dessorção do metanol.

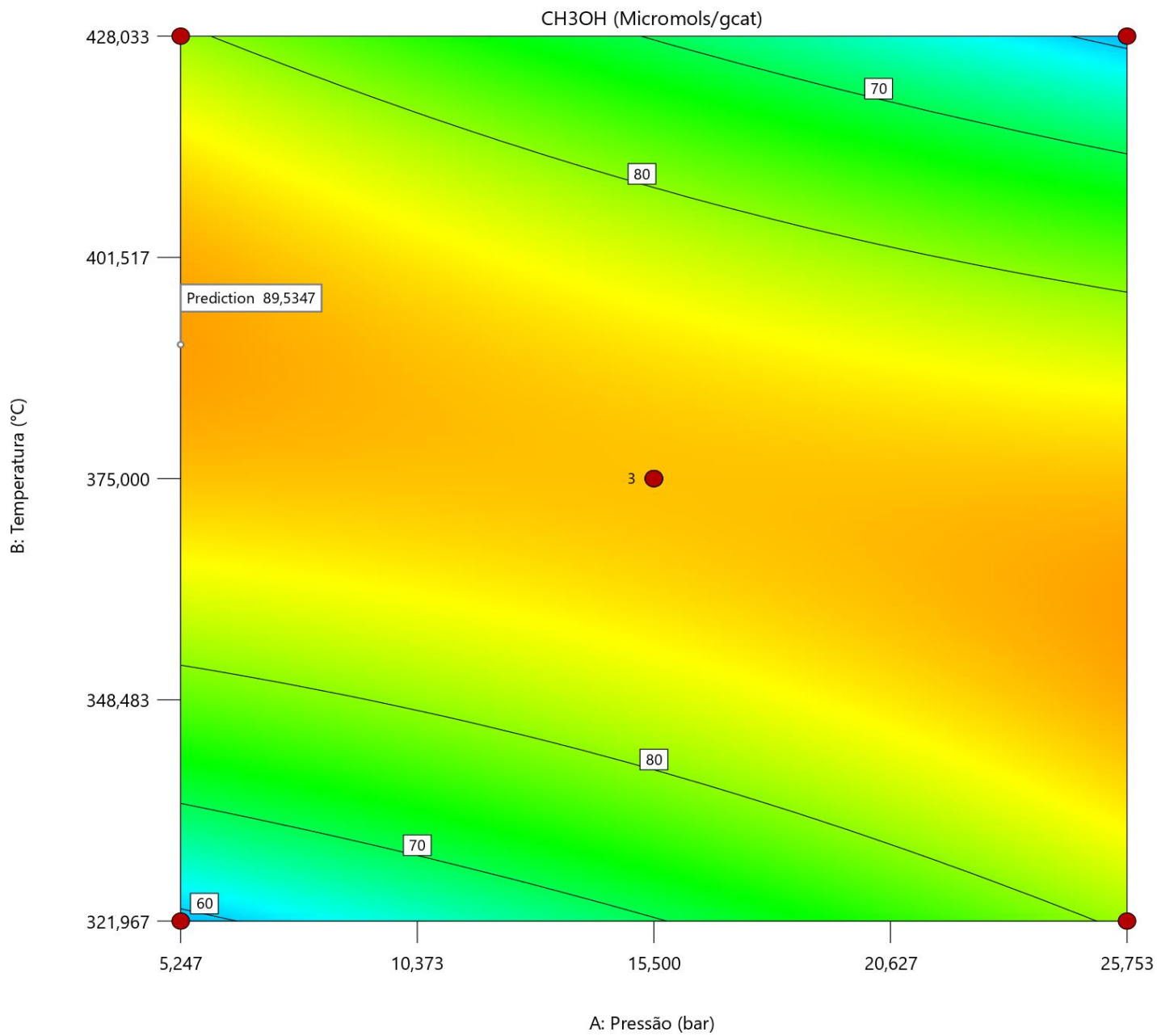


Figura 33. Gráfico de otimização predito a partir do planejamento experimental para o rendimento de metanol em função da pressão e temperatura.

## 6. CONCLUSÃO

A partir dos dados discutidos é possível concluir que, a CuFAU é sensível a atmosfera de tratamento térmico, o qual influencia na formação das espécies ativas com estrutura  $[\text{CuOH}\dots\text{HOCu}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ . A presença dessas espécies permite a formação de metanol em processo cíclico fluindo apenas  $\text{CH}_4$ , com dessorção do metanol. Nessa etapa, fluindo apenas  $\text{CH}_4$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , a dessorção do metanol é a etapa limitante na velocidade de produção do  $\text{CH}_3\text{OH}$ . O oxigênio disponível para oxidação do  $\text{CH}_4$  é proveniente dos *clusters* das fases ativas  $[\text{CuOH}\dots\text{HOCu}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ , e do  $\text{CO}_2$  que permanece adsorvido na superfície da zeólita após a etapa inicial de tratamento térmico da CuFAU em  $\text{CO}_2$ . Além disso, o uso do  $\text{CO}_2$  possibilita a formação do metanol no processo com modulação dos reagentes  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ , sendo que na presença de  $\text{CO}_2$  a reoxidação das espécies ativas de  $[\text{CuOH}\dots\text{HOCu}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$  são conduzidas unicamente a  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ .

O efeito das variáveis do processo (pressão, temperatura e composição) revelam que o aumento do deslocamento de metanol adsorvido para fase gás ocorre com o aumento da pressão (1-7 bar), sendo a pressão total de 7 bar a que favorece a velocidade global na formação e dessorção do metanol, com resultado de  $162,6\ \mu\text{mol}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$  a  $400^\circ\text{C}$ . Além da pressão, a corrente de alimentação contendo 10% de  $\text{CO}_2$  em  $\text{CH}_4$  favorece a formação do metanol, através da reoxidação do  $\text{Cu}^+$  pelo  $\text{CO}_2$ .

Os resultados obtidos no processo modulado e contínuo com uso de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  abrem fronteiras para a utilização de novas zeólitas e para o desenvolvimento de um novo processo metano-para-metanol altamente seguro sem o uso de oxigênio molecular. Pois, o  $\text{CO}_2$  pode substituir o  $\text{O}_2$  permitindo um processo sem ignição nas diferentes composições  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ . Isso permite uma produtividade de metanol competitiva aos processos de oxidação direta do metano, através de uma metodologia simples, que associada ao enfoque atual na redução das emissões de gases do efeito estufa, como o metano e o  $\text{CO}_2$ , traz uma contribuição energética importante na fase em que vivemos. Pois permite o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de mitigar ambos os gases, atrelada a produção de compostos com valor agregado, como o metanol.

## 7. TABALHOS FUTUROS

- Simulação dos dados através de cálculos DFT para avaliar o mecanismo envolvido na reação.
- Realizar ensaios de oxidação contínua em corrente de metano e água, a fim de aumentar a taxa de metanol produzida. Isso porque, como relatado na literatura, a adição de água pode reduzir a energia de quebra da ligação do metóxi, facilitando a dessorção do metanol.
- Realizar ensaios de modulação, intercalando entre as correntes de metano, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, a fim de avaliar a influência dos compostos na formação e dessorção do metanol.
- Realizar ensaios em um leito menor, pois de acordo com o que foi discutido por Pokhrel e Shantz (2023), com um leito menor há menos oxidação excessiva do metanol em CO<sub>2</sub>. Isso significa que, quanto menor o leito, maior a seletividade ao metano devido aos efeitos de transferência de calor/massa.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEYIGA, O.; SULEIMAN, O.; ODOH, S.O. Copper-Oxo Active Sites for Methane C-H Activation in Zeolites: Molecular Understanding of Impact of Methane Hydroxylation on UV-Vis Spectra. **Inorg. Chem.** 2021, 60:8489-8499.

ALMEIDA, C. R. **Efeito de tratamentos térmico e químico nas propriedades estruturais e eletrônicas de aerogéis de óxido de estanho.** 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Florianópolis, SC, 2013. 95 p.

ÁLVAREZ, M.; MARÍN, P.; ORDÓÑEZ, S. Upgrading of methane emissions via chemical looping over copper-zeolites: Experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**, 2022, 259, 117818.

ANDERSON, J. R.; TSAI, P. Methanol from Oxidation of Methane by Nitrous Oxide over FeZSM5 Catalysts. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1987, 1435-1436.

ANDRADE, L. S.; LIMA, H. H. L. B.; SILVA, C. T. P.; AMORIM, W. L. N.; POÇO, J. G. R.; LÓPEZ-CASTILLO, A.; KIRILLOVA, M. V.; CARVALHO, W. A.;

KIRILLOV, A. M.; MANDELLI, D. Metal-organic frameworks as catalysts and biocatalysts for methane oxidation: The current state of the art. **Coordination Chemistry Reviews**. 2023, 481, 215042.

BEREZUK, M.E. **Oxidação Parcial Direta de Metano a Metanol com Uso de Complexos Piperazínicos de Ferro (III)**. [Tese] Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2010. 144 p.

BUENO, J. M. C., PEREIRA, T. C. P.; REIS, J. V.; MIZUNO, S. C. M.; SANTOS, J. B. O.; GALLO, J. M. R.; LOPEZ-CASTILLO, A.; MARTINS, L.; GONZÁLEZ, E. A. U.; DULNEE, S.; PASSINI, R. J.; PEREIRA, E. M. F.; PICININI, M. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular em baixas temperaturas. BR10 2021 022316 2, 2021.

BOCANEGRA, N. R.; VÁZQUEZ, S. I. S.; RANGEL, L. S.; NAVARRO, M. A. G.; ROSA, J. R.; ORTIZ, C. J. L.; FLORES-ESCAMILLA, G. A.; LÓPEZ, I. A. S.; PEDRAZA, E. S. C.; SÁNCHEZ, M. B.; DEL RÍO, D. A. H. Catalytic conversion of GLV to biofuels using Cu and Pt catalysts over microwave-synthesized FAU zeolite. **Catalysis Today**. 2022, v. 392-393, 105-115.

CATUZO, G. L. **Estudo da síntese de zeólitas lamelares contendo átomos de alumínio, boro e gálio**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, SP, 2016. 107 p.

CETESB. Ficha de informação toxicológica (Metano). 2020. Acessado em <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/08/Metano.pdf> em 14 julho 2023.

CETESB. Ficha de informação toxicológica (Metanol). 2020. Acessado em <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Metanol.pdf> em 14 de julho de 2023.

CHANDA, R.; SELVAM, T.; AVADHUT, Y. S.; KUHN, A.; HERMANN, R.; HARTMANN, M.; SCHWIEGER, W. Key factors for the direct growth of zeolite faujasite (FAU) on metallic aluminum surface. **Microporous and Mesoporous Materials**. 2018, 271, 252-261.



CHAVES, T. F. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. São Carlos, SP, 2010. 111 p.

CHAI, Y.; DAI, W.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L. Confinement in a Zeolite and Zeolite Catalysis. **Acc. Chem, Res.** 2021, 54, 13, 2894-2904.

CORTEZ, K. A. Produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do metano empregando carbeto de molibdênio em óxido de cério como catalisador. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE. Rio de Janeiro, RJ, 2008. 90 p.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Chromatographic Science.** 1967, 5, 2, 68-71.

DINH, K. T.; SULLIVAN, M. M.; NARSIMHAN, K.; SERNA, P.; MEYER, R. J.; DINCA, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites. **J. Am. Chem. Soc.** 2019, 141, 11641-11650.

GRECCO, S. T. F. **Preparação de zeólitas mordenita com estrutura hierárquica de poros**. 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Química. Salvador, BA, 2013. 144 p.

GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilications-dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials.** 2005, 87:153-161.

GRUNDNER, S.; MARKOVITS, M. A. C.; LI, G.; TROMP, M.; PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M.; JENTYS, A.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHIER, J. A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. **Nature Communications.** 2016, 6, 1, 25, 7546 p.

GUAN, X.; WANG, Y.; LIU, X.; DU, H.; GUO, X.; ZHANG, Z. Enhancing the Activity of Cu-MOR by Water for Oxidation of Methane to Methanol. **Catalysts.** 2023, 13, 1066.

HAMMOND, C.; FORDE, M. M.; AB RAHIM, M. H.; THETFORD, A.; HE, Q.; JENKINS, R. L.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J.A.; DUMMER, N. F.;

MURPHY, D. M.; CARLEY, A. F.; TAYLOR, S. H.; WILLOCK, D. J.; STANGLAND, E. E.; KANG, J.; HAGEN, H.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Direct catalytic conversion of methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5. **Angew Chem Int Ed Engl.** 2012, 21, 51(21), 5129-33.

HEYER, A. J.; PLESSERS, D.; BRAUN, A.; RHODA, H. M.; BOLS, M. L.; HEDMAN, B.; HODGSON, K. O.; SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. F.; SOLOMON, E. I. Methane Activation by a Mononuclear Copper Active Site in the Zeolite Mordenite: Effect of Metal Nuclearity on Reactivity. **J. Am. Chem. Soc.** 2022, 144, 42, 19305-19316.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica.** 2012, 58, 453-458.

HOFFMANN, E. G. Calculation to Relative Molar Response Factors of Thermal Conductivity Detectors in Gas Chromatography. **Anal. Chem.** 1962, 34, 10, 1216-1222.

HUSSAIN, I.; GANIYU, S.; ALASIRI, H.; ALHOOSHANI, K. Highly dispersed Cu-anchored nanoparticles based mordenite zeolite. **Journal of the Energy Institute.** 2023, 109, 101269.

IBIAPINO, A. L.; FIGUEIREDO, L. P.; LASCALEA, G. E.; PRADO, R. J. Síntese e caracterização de CaZrO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub> nanoestruturados. **Quím. Nova.** 2013, 36, 6, 762-767.

IKUNO, T.; GRUNDNER, S.; JENTYS, A.; LI, G.; PIDKO, E.; FULTON, J.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J.A. Formation of Active Cu-oxo Clusters for Methane Oxidation in Cu-Exchanged Mordenite. **J. Phys. Chem.** 2019, 123:8759-8769.

IZA – International Zeolite Association. Structure Databases. Disponível em: <[www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/)>. Acesso em: 07 de março de 2022.

JOVANOVIĆ, Z. R.; LANGE, J.; RAVI, M.; KNORPP, A. J.; SUSHKEVICH, V. L.; NEWTON, M. A.; PALAGIN, D.; VAN BOKHOVEN, J. A. Oxidation of methane to methanol over Cu-exchanged zeolites: *Scientia gratia scientiae* or paradigm shift in natural gas valorizaion. **Journal of Catalysis.** 2020, 385, 238-245.

JOVELINO, J. R.; MARQUES, F. A. R.; COSTA, T. M. M.; SILVA, R. S.; FRANÇA, K. B. Análise do processo de produção do metanol a partir da gaseificação da biomassa para aplicações industriais. **I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2015.

KIEGER, S.; DELAHAY, G.; COQ, B.; NEVEU, B. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere. **Journal of Catalysis**. 1999, 183, 267-280.

KIM, Y.; KIM, T. Y.; LEE, H.; YI, J. Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol. **Chemical Communications**. 2017, 53, 29, 4116-4119.

KNORPP, A. J.; NEWTON, M. A.; MIZUNO, S. C. M.; ZHU, J.; MEBRATE, H.; PINAR, A. B.; VAN BOKHOVEN, J. A. Comparative performance of Cu-zeolites in the isothermal conversion of methane to methanol. **Chem. Commun.** 2019, 55, 11794.

KOISHYBAY, A.; SHANTZ, D.F. Water Is the Oxygen Source for Methanol Produced in Partial Oxidation of Methane in a Flow Reactor over Cu-SSZ-13. **J. Am. Chem. Soc.** 2020, 142:11962-11966.

LACERDA, A.; LEROUX, T.; MORATA, T. Efeitos ototóxicos da exposição ao monóxido de carbono: uma revisão. **Pró-Fono R. Atual. Cient.** 2005, 17(3).

LANGE, J.; SUSHKEVICH, V. L.; KNORPP, A. J.; VAN BOKHOVEN, J. A. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2019, 58, 8674-8680.

LEBLANC, J. R.; SCHNEIDER, R. V.; STRAIT, R. B. 1994, **Methanol Production and Use**, Marcel Dekker, Inc., New York.

LE, H. V.; PARISHAN, S.; SAGALTCHIK, A.; GOEBEL, C.; SCHLESIGER, C.; MALZER, W.; TRUNSCGKE, A.; SCHOMAECKER, R.; THOMAS, A. Solid-state ion-exchanged Cu/mordenite catalysts for the direct conversion of methane to methanol. **ACS Catal.** 2017, 7, 2, 1403-1412.

LI, G.; VASSILEV, P.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J.A.; HENSEN, E.J.M.; PIDKO, E.A. Stability and Reactivity of Copper Oxo-Clusters in ZSM-5 Zeolite

for Selective Methane Oxidation to Methanol. **Journal of Catalysis**. 2016, 338:305-312.

LI, H.; PAOLUCCI, C.; KHURANA, I.; WILCOX, L.N.; GOLTL, F.; ALARRACIN-CABALLERO, J.D.; SHIH, A.J.; RIBEIRO, F.H.; GOUNDER, R.; SCHNEIDER, W.F. Consequences of exchange-site heterogeneity and dynamics on the UV-visible spectrum of Cu-exchanged SSZ-13. **Chem. Sci**. 2019, 10:2373-2384.

LI, M.; SHAN, J.; GIANNAKAKIS, G.; OUYANG, M.; CAO, S.; LEE, S.; ALLARD, L.F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Single-Step Selective Oxidation of Methane to Methanol in the Aqueous Phase on Iridium-Based Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2021, 292:120124.

LI, W.; CHAI, Y.; WU, G.; LI, L. Stable and Uniform Extraframework Cations in Faujasite Zeolites. **J. Phys. Chem. Lett**. 2022, 13, 49, 11419-11429.

LIU, H.; QIN, Y.; LI, L.; WANG, H.; ZHU, X.; GE, Q. CH<sub>3</sub> radical-mediated direct methane to methanol conversion over CuO supported on rutile oxides. **Journal of Catalysis**. 2024, 431, 115388.

MATSUDA, K.; FUNASE, N.; TSUCHIYA, K.; TSUNOJI, N.; SADAKANE, M.; SANO, T. Facile synthesis of highly crystalline EMT zeolite by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence of 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(1-azonia-4-azabicyclo[2,2,2]octane) dihydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**. 2019, 274:299-303.

MATTIETTO, R. A.; MATTA, V. M. Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. **COBEQ**. 2012, 2178-3659.

McMULLIN, C. L.; PIERPONT, A. W.; CUNDARI, T. R. Complete methane-to-methanol catalytic cycle: A DFT study of oxygen atom transfer from N<sub>2</sub>O to late-row (M = Ni, Cu, Zn) β-diketiminato C-H activation catalysts. **Polyhedron**. 2013, 52, 945-956.

MIZUNO, S.C.M.; DULNEE, S.; PEREIRA, T.C.P.; PASSINI, R.J.; URQUIETA-GONZALEZ, E.A.; GALLO, J.M.R.; SANTOS, J.B.O.; BUENO, J.M.C. Stepwise methane to methanol conversion: Effect of copper loading on the formation of active species in copper-exchanged mordenite. **Catalysis Today**. 2021, 381:13-25.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quim. Nova.** 2009, 32 (2).

NARSIMHAN, K.; IYOKI, K.; DINH, K.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature. **ACS Cent. Sci.** 2016, 2, 6, 424-429.

NASCIMENTO-DIAS, B. L.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Rev. Bras. Ensino Fís.** 2017, 39 (4): e4308.

OLIVEIRA, A. D.; CLAIN, A. F. Estudo Comparativo da Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado com a Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Centelha para Análise Quantitativa de Aço. **TECCEN.** 2010, 3(1), 1984-0993.

PASSINI, R. J.; PICININI, M.; BUENO, J. M. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Direct methane to methanol stepwise conversion over Cu-oxo species in zeolites – Insights on the Cu-zeolite activation in air or helium from *in situ* UV-Vis analyses. **Molecular Catalysis.** 2022, 530, 112605.

PASSINI, R.J. **Oxidação direta de metano a metanol sobre espécies [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] incorporadas em zeólitas ferrierita.** [Tese] Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2021. 135 p.

PICININI, MONIZE; PASSINI, R.J.; URQUIETA-GONZALEZ, E.A. Oxidação Direta de Metano a Metanol sobre Zeólitas CuMOR – Efeito do Método de Preparação na Formação de Espécies Ativas. **20º Congresso Brasileiro de Catálise.** 2019. 6 p.

PEREIRA, T. C. P.; VIEIRA, J. V. R.; CUNHA, C. H. F.; MIZUNO, S. C. M.; CARVALHO, Y. O.; FAHEINA, T.; PICININI, M.; BLANCO, A. L.; TELLO, A. C. M.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; LOPEZ-CASTILLO, A.; LIMA, A. M.; SANTOS, J. B. O.; BUENO, J. M. C. Conversion of methane to methanol over Cu-MAZ (zeolite ômega): An oxygen-free process using H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> as oxidants. **Appl. Catal. B.** 2024, 342, 123370.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova.** 1998, 21, 6, 744-754.

PETROBRAS. Emissões fugitivas de gases de efeito estufa na indústria de petróleo e gás natural. **Ministério da Ciência e Tecnologia**. 2010. 38 p.

POKHREL, J.; SHANTZ, D. F. Continuous partial oxidation of methane to methanol over Cu-SSZ-39 catalysts. **Journal of Catalysis**. 2023, 421, 300-308.

RYTZ, D. W.; BAIKER, A. Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Flow Reactor at Elevated Pressure. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1991, 30, 2287-2292.

SANGTHONG, W.; SIRIJARAENSRE, J. Understanding the effect of the divalent cations (Ni, Cu, and Zn) exchanged FAU zeolite on the kinetic of CO<sub>2</sub> cycloaddition with ethylene oxide: A DFT study. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**. 2022, 117, 108321.

SCHMIDT, W. **Microporous and mesoporous catalysts**. In: RICHARDS, R. (Ed). Surface and nanomolecular catalysis. Boca Raton, FL: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2006.

SHEPPARD, T.; HAMILL, C. D.; GOGUET, A.; ROONEY, D. W.; THOMPSON, J. M. A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5. **Chemical Communications**. 2014, 50, 11053-11055.

SIMANCAS, R.; CHOKKALINGAM, A.; ELANGO VAN, S. P.; LIU, Z.; SANO, T.; IYOKI, K.; WAKIHARA, T.; OKUBO, T. Recent progress in the improvement of hydrothermal stability of zeolites. **Chem. Sci**. 2021, 12, 7677.

SNYDER, B.E.R.; VANELDEREN, P.; SCHOONHEYDT, R.A.; SELS, B.F.; SOLOMON, E.I. Second-Sphere Effects on Methane Hydroxylation in Cu-Zeolites. **J. Am. Chem. Soc.** 2018, 140:9236-9243.

STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; ARZUMANOV, S. S.; PIRUTKO, L. V.; STEPANOV, A. G.; PANOV, G. I. Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite. **Journal of Catalysis**. 2013, 300, 47-54.

SUMIKAWA, V. I. O. **Avaliação técnico-econômica da produção de metanol a baixas temperaturas pela oxidação parcial do metano**. [Dissertação] Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2022. 80 p.

- SUN, L.; WANG, Y.; WANG, C.; XIE, Z.; GUAN, N.; LI, L. Water-involved methane-selective catalytic oxidation by dioxygen over copper zeolites. **Chem.** 2021, 7, 1557-1568.
- SUSHKEVICH, V.L.; PALAGIN, D.; RANOCCHIARI, M.; BOKHOVEN, J.A. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. **Science.** 2017, 356:523-527.
- SUSHKEVICH, V.L.; VAN BOKHOVEN, J.A. Methane-to-Methanol: Activity Descriptors in Copper-Exchanged Zeolites for the Rational Design of Materials. **ACS Catalysis.** 2019, 9:6293:6304.
- SUSHKEVICH, V.L.; VEREL, R.; BOKHOVEN, J.A. Pathways of Methane Transformation over Copper-Exchanged Mordenite as Revealed by In Situ NMR and IR Spectroscopy. **Angew. Chem. Int.** 2020, 59:910-918.
- TAVARES, F. B.; ESTEVES, L. E. (2022). **A Descarbonização do Upstream de Petróleo e Gás Natural: O papel da mitigação de emissões de metano.** *Ensaio Energético*, 30 de maio, 2022.
- TOMKINS, P.; MANSOURI, A.; BOZBAG, S. E.; KRUMEICH, F.; PARK, M. B.; ALAYON, E. M. C.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Isothermal Cyclic Conversion of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolite at Low Temperature. **Angewandte Chemie International Edition.** 2016, 55(18), 5467-5471.
- TOMKINS, P.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J.A. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-zeolites and beyond. **Accounts of Chemical Research.** 2017, 50:418-425.
- VERBOEKEND, D.; NUTTENS, N.; LOCUS, R.; VAN AELST, J.; VEROLME, P.; GROEN, J. C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SELS, B. F. Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. **Chem. Soc. Rev.** 2016, 45, 3331-3352.
- VOGIATZIS, K. D.; LI, G.; HENSEN, E. J. M.; GAGLIARDI, L.; PIDKO, E. A. Electronic Structure of the  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  Cluster in Mordenite Zeolite and its Effects on the Methane to Methanol Oxidation. **J. Phys. Chem.** 2017, 121, 40, 22295-22302.

WANG, C.; XU, W.; QIN, Z.; GUO, H.; LIU, X.; MINTOVA, S. Highly active Pd containing EMT zeolite catalyst for indirect oxidative carbonylation of metanol to dimethyl carbonate. **Journal of Energy Chemistry**. 2021, 52:191-201.

WANG, V. C. C.; MAJI, S.; CHEN, P. P. Y.; LEE, H. K.; YU, S. S. F.; CHAN, S. I. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. **Chem. Rev.** 2017, 117, 13, 8574-8621.

WIESER, J.; KNORPP, A. J.; STOIAN, D. C.; RZEPKA, P.; NEWTON, M. A.; VAN BOKHOVEN, J. A. Assessing the Productivity of the Direct Conversion of Methane-to-Methanol over Copper-Exchanged Zeolite Omega (MAZ) via Oxygen Looping. **Angew. Chem. Int. Ed.** 2023, e202305140.

WOERTINK, J. S.; SMEETS, P. J.; GROOETHAERT, M. H.; VANCE, M. A.; SELS, B. F.; SCHOONHEYDT, R. A.; SOLOMON, E. I. A  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. **Proc Natl Acad Sci USA**. 2009, 106, 45, 18908-18913.

WUÓ, R. P. S. **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de  $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  para a reação de decomposição do isopropanol.** [Dissertação] Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, SP. 2010. 136 p.

XIAO, P.; WANG, Y.; NAKAMURA, K.; LU, Y.; BAERDEMAEKER, T.; PARVULESCU, A.; MULLER, U.; VOS, D.; MENG, X.; XIAO, F.; ZHANG, W.; MARLER, B.; KOLB, U.; OSUGA, R.; NISHIBORI, M.; GIES, H.; YOKOI, T. Highly effective Cu/AEI zeolite catalysts contribute to continuous conversion of methane to methanol. **ACS Catal.** 2023, 13, 16, 11057-11068.a

XU, R.; LIU, N.; DAI, C.; LI, Y.; ZHANG, J.; WU, B.; YU, G.; CHEN, B.  $\text{H}_2\text{O}$ -Built proton transfer bridge enhances continuous methane oxidation to methanol over Cu-BEA zeolite. **Angewandte Chemie International Edition**. 2021, v. 60, p. 16634-16640.

ZHANG, J.; HU, Z.; LIU, T.; WANG, Z.; GUO, J.; YUAN, Z.; ZHENG, M. Feasibility of Methane Bioconversion to Methanol by Acid-Tolerant Ammonia-Oxidizing Bacteria. **Water Research**. 2021, 197:117077.



ZHOU, C.; LI, S.; HE, S.; ZHAO, Z.; JIAO, Y.; ZHANG, H. Temperature-dependant active sites for methane continuous conversion to methanol over Cu-zeolite catalysts using water as the oxidant. **Fuel**. 2022, 329, 125483.

ZHU, J.; SUSHKEVICH, V. L.; KNORPP, A. J.; NEWTON, M. A.; MIZUNO, S. C. M.; WAKIHARA, T.; OKUBO, T.; LIU, Z.; BOKHOVEN, J. A. Cu-Erionite zeolite achieves high yield in direct oxidation of methane to methanol by isothermal chemical looping. **Chem. Mater.** 2020, 32, 4, 1448-1453.

## Apêndice A

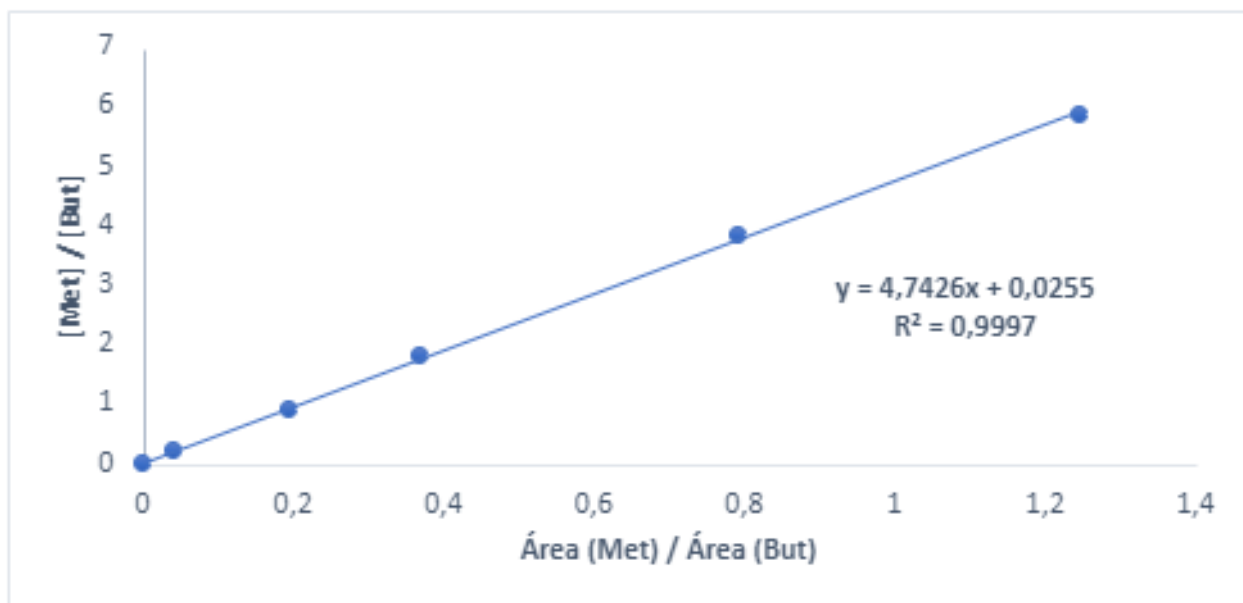


Figura 34. Curva de calibração metanol/butanol para extração offline.

**Apêndice B**

Tabela 200. Resultados da oxidação direta isotérmica de metano em metanol para diferentes temperaturas.

<b>Temperatura</b>	<b><math>\mu\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}</math></b>	<b><math>\text{mol}_{\text{metanol}} \cdot \text{mol}_{\text{Cu}}</math></b>
300	19,04	0,02
350	119,37	0,11
400	139,17	0,13
450	87,04	0,08
500	3,52	0

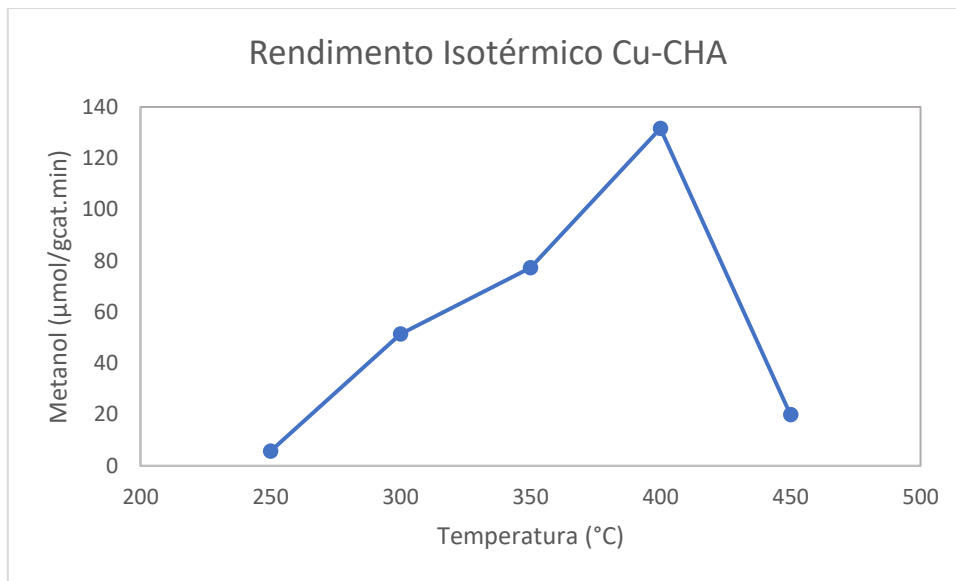
**Apêndice C**

Figura 35. Rendimento de metanol para Cu-CHA a partir de testes isotérmicos de oxidação direta do metano em diferentes temperaturas a pressão ambiente.

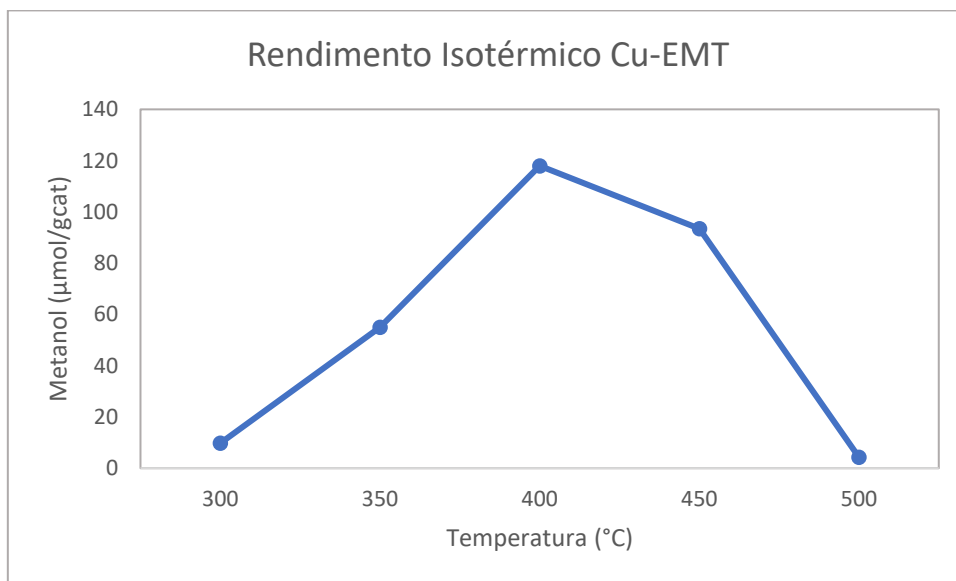


Figura 36. Rendimento de metanol para Cu-EMT a partir de testes isotérmicos de oxidação direta do metano em diferentes temperaturas a pressão ambiente.

## Apêndice D

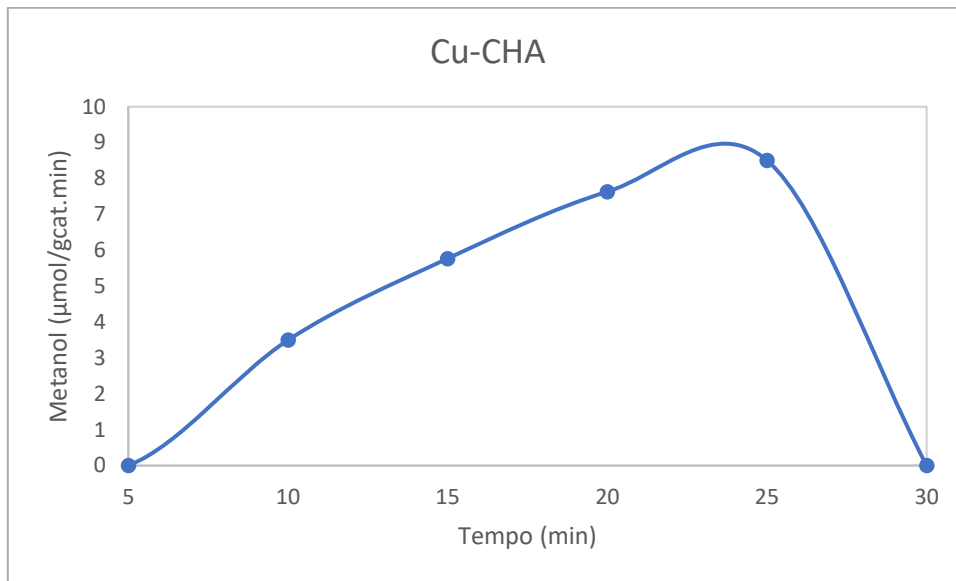


Figura 37. Metanol desorvido em função da temperatura a 30 bar de  $\text{CH}_4$  para Cu-CHA a  $400^\circ\text{C}$ .

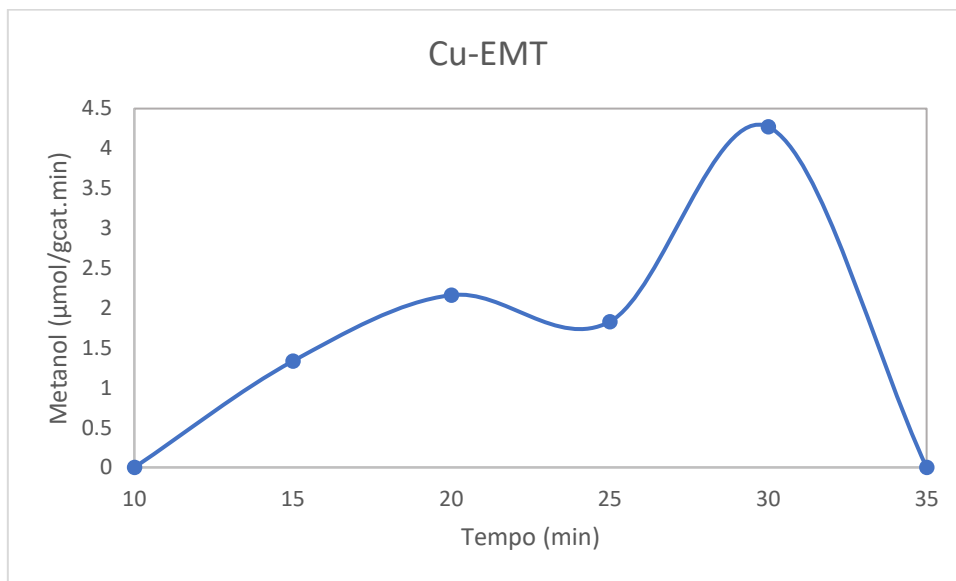


Figura 38. Metanol desorvido em função da temperatura a 30 bar de  $\text{CH}_4$  para Cu-EMT a  $400^\circ\text{C}$ .

**Apêndice E**

Tabela 21. Valores da variável de resposta metanol produzido durante 30 min de reação contínua para o DCCR.

<b>Ensaio</b>	<b>CH<sub>3</sub>OH (μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)</b>
1 (428°C/26 bar)	53,10
2 (322°C/26 bar)	68,19
3 (428°C/5bar)	86,20
4 (322°C/5bar)	57,27
5 (375°C/30bar)	88,47
6 (375°C/1bar)	93,19
7 (450°C/15,5bar)	50,43
8 (300°C/15,5bar)	59,65
9 (375°C/15,5bar)	80,81
10 (375°C/15,5bar)	87,23
11 (375°C/15,5bar)	96,66