



(21) BR 102021022316-2 A2

(22) Data do Depósito: 08/11/2021

(43) Data da Publicação Nacional:
23/05/2023

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) **Título:** PROCESSO PARA CONVERSÃO DIRETA DE METANO A METANOL LIVRE DE OXIGÊNIO MOLECULAR EM BAIXAS TEMPERATURAS

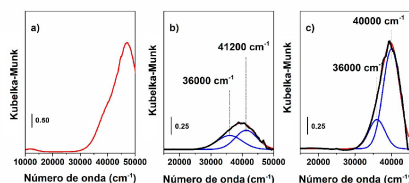
(51) **Int. Cl.:** C07C 29/48; B01J 29/06; C07C 31/04.

(52) **CPC:** C07C 29/48; B01J 29/061; C07C 31/04.

(71) **Depositante(es):** FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS; UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO - UNESP.

(72) **Inventor(es):** JOSE MARIA CORREA BUENO; TÁSSIA CAROLINE PASSOS PEREIRA; JUSSARA VITÓRIA REIS; STEFANIE CAROLINE MAYUMI MIZUNO; JOÃO BATISTA OLIVEIRA DOS SANTOS; JEAN MARCEL RIBEIRO GALLO; ALEJANDRO LOPEZ CASTILLO; LEANDRO MARTINS; ERNESTO ANTONIO URQUIETA GONZÁLEZ; SIRIWAN DULNEE; RICARDO JOSÉ PASSINI; ELEN MARIA FELICIANO PEREIRA; MONIZE PICININI.

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA CONVERSÃO DIRETA DE METANO A METANOL LIVRE DE OXIGÊNIO MOLECULAR EM BAIXAS TEMPERATURAS. A presente invenção pertence ao campo da engenharia química. O presente invento descreve um processo para a conversão direta de metano (CH_4) a metanol (CH_3OH) em baixas temperaturas utilizando materiais sólidos porosos contendo um ou mais óxidos de metais de transição (sólido ativo), livre de oxigênio molecular (O_2) na etapa de ativação e regeneração do sólido ativo. O metano é oxidado parcialmente para metanol e pode ser substituído por gás natural. Devido a substituição do O_2 por CO_2 na etapa de ativação e/ou regeneração, não há necessidade da etapa de purga do processo, reduzindo custos e riscos operacionais, aumentando assim o potencial para a sua implementação industrial. Com a utilização do CO_2 em vez de O_2 tem-se um aumento de produtividade em metanol. Com o uso de CO_2 a alimentação do reator, contendo o material sólido ativo, pode ser modulada com fluxos de CO_2 , CH_4 e H_2O , o que permite uma diminuição do tempo de ciclo em relação ao processo que utiliza O_2 . Esses fatores positivos com o uso de CO_2 refletem no aumento de produtividade associado a uma diminuição do (...).



Relatório descritivo para a patente de invenção: **"PROCESSO PARA CONVERSÃO DIRETA DE METANO A METANOL LIVRE DE OXIGÊNIO MOLECULAR EM BAIXAS TEMPERATURAS"**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] O presente documento pertence ao campo da engenharia química.

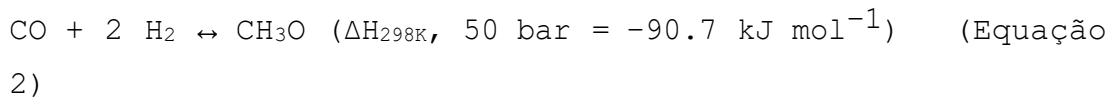
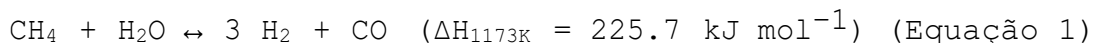
DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[002] De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), a expressão "gases de efeito estufa" se refere aos gases que contribuem para o efeito estufa. O dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) são um dos principais contribuintes para as mudanças climáticas e estão naturalmente presentes na natureza, mas são produzidos principalmente pela atividade humana [1].

[003] O gás natural, composto principalmente de CH_4 , tem sido especialmente subutilizado devido às dificuldades associadas ao seu transporte de regiões remotas onde é geralmente co-produzido para o seu processamento. Isto resulta na necessidade de sua queima para produzir CO_2 , com a reinjeção nas reservas de petróleo bruto. O lançamento do CH_4 na atmosfera sem conversão em produtos seria ambientalmente desastroso [2]. Portanto, a queima de gás natural é literalmente um desperdício de bilhões de dólares ao ano, associada a emissão de CO_2 . Contudo a queima é o procedimento ainda viável e tem persistido por décadas [2,3].

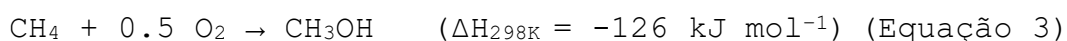
[004] Processos para converter CH_4 em produtos de valor agregado, especialmente combustíveis líquidos, como o metanol, vêm sendo estudados por décadas, buscando como uma alternativa ao desperdício de CH_4 [4]. Particularmente para a conversão de CH_4 em metanol, a primeira patente foi registrada no início do século 20, quando Lance e Elworthy [5] descreveram um processo que oxida CH_4 usando peróxido de hidrogênio na presença de sulfato ferroso. Desde então, uma enorme quantidade de trabalhos foi publicada incluindo abordagens de catálise homogênea e heterogênea utilizando diferentes oxidantes e catalisadores [4].

[005] Um processo de conversão de CH_4 em metanol já está bem estabelecido na indústria (Patente PCT/PT2016/000015), porém envolve reações catalíticas com alto consumo de energia, por meio de uma 'rota indireta' em duas etapas, via gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) como produtos intermediários, sendo o metanol formado através da hidrogenação do CO sob altas pressões (Equações 1-2) [6-8]. As etapas são realizadas em reatores distintos usando diferentes catalisadores em cada um e condições como pressão e temperatura:



[006] Alternativamente, a oxidação parcial de CH_4 a metanol em baixas temperaturas apresenta uma abordagem interessante para simplificar o processo evitando dificuldades operacionais (Equação 3) [4]. No entanto, um dos aspectos restritivos na oxidação parcial do metano a

metanol (equação 3) é devido ao metanol ser muito mais reativo que o reagente CH₄, resultando na oxidação total do CH₄ a CO₂. O controle dos intermediários da reação que tendem à superoxidação em óxidos de carbono é extremamente desafiador [9].



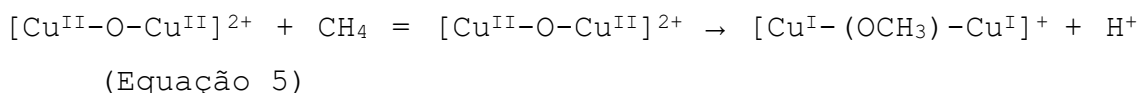
[007] Na natureza, as enzimas metano monooxigenase (MMO) são capazes de converter metano em metanol com alta seletividade em sua rota metabólica (Equação 4) [10]:



[008] No início do século 21, a caracterização minuciosa destas enzimas permitiu a identificação de seus sítios ativos para a conversão de metano a metanol, compostos por centros binucleares de ferro e cobre[11,12].

[009] A formação de sítios ativos de clusters de óxidos de metais de transição em sólidos como zeólitas foram sintetizados e são capazes de realizar a oxidação parcial do metano a metanol (Equação 5) em baixa temperatura. Esta propriedade de oxidação parcial para formação de metanol associado a adsorção do metanol na matriz zeolítica nas condições de reação, permitiu o desenvolvimento de um processo em três etapas. Onde os sítios ativos, como exemplo, do tipo [Cu^{II}-O-Cu^{II}]²⁺ podem ser obtidos através do tratamento térmico em oxigênio molecular da zeólita trocada ionicamente com metal de transição [11]. Estes sítios ativos do tipo [Cu^{II}-O-Cu^{II}]²⁺ em uma segunda etapa reagem com o metano

formando o metanol adsorvido. A Equação 5 descreve uma das possibilidades de conversão de metano a sobre um sítio binuclear de cobre em zeólita [11,12]:



[010] A forte adsorção do metanol na matriz zeolítica evita a re-adsorção do metanol formado em um outro sítio ativo, o qual promoveria a oxidação do metanol [13]. Assim têm-se um bloqueio das reações subsequentes que levaria a oxidação total do metanol à óxidos de carbono. Nesta etapa 2, chamada de reação com metano, os sítios do metal de transição são parcialmente reduzidos (por exemplo $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$). Finalmente em uma terceira etapa, a dessorção de metanol sob fluxo de vapor de água ou água na fase líquida é necessária. Nesta etapa parte dos sítios ativos que foram reduzidos pelo metano são reoxidados pela água, formando os hidróxidos do metal [12,14]. A desidratação térmica dos hidróxidos formados pode levar ao restabelecimento dos sítios ativo, como por exemplo $[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$. Contudo o cluster de óxido sofre a autoredução durante o aquecimento, assim, o material sólido ativo perde a capacidade de oxidação parcial do metano quando aplicado em um segundo ciclo de reação. Por isso, uma etapa de aquecimento em oxigênio molecular é necessária para desidratação dos hidróxidos formados na dessorção do metanol, sem que ocorra a redução do metal reestabilizando assim a atividade do sólido permitindo sua reutilização em um próximo ciclo de reação[15].

[011] Apesar do grande avanço na identificação e

estabilização de centros metálicos em estruturas do tipo zeólitas inspiradas nas enzimas, ainda não existe um processo industrial viável economicamente capaz de converter metano diretamente em metanol com alto rendimento e produtividade [16]. Um dos aspectos negativos do processo de conversão de metano a metanol em baixa temperatura é em relação a dois "protocolos de reação" que têm sido adotados e descritos na literatura: o não-isotérmico e isotérmico [17,18]. No protocolo não isotérmico, o material é ativado com O_2 a temperaturas elevadas (200-600 °C), geralmente 450 °C, uma purga é necessária utilizando um gás inerte, em temperaturas inferiores a 350°C, para então o material ser exposto para reação com metano a baixa temperatura (100-400°C), geralmente 250 °C e finalmente a dessorção dos produtos é realizada na mesma temperatura de reação com o metano utilizando-se água na fase líquida ou na forma de vapor. Por sua vez, no protocolo isotérmico, as etapas são as mesmas que do protocolo não isotérmico, entretanto todas as etapas de reação são realizadas em uma mesma temperatura (100-400°C). Ambos os processos podem ocorrer em uma grande faixa de pressão (1-250 bar), a qual favorece a formação do metanol. Em ambos os protocolos o processo é descontínuo, e durante a operação existe um alto risco de inflamabilidade devido uma possível mistura entre metano e oxigênio. Para que não haja risco de inflamabilidade, o contato direto entre os reagentes O_2 e CH_4 entre as etapas é evitado através da purga do reator com gás inerte [10,11,19].

[012] Na literatura encontram-se diversos trabalhos científicos [8,10,20] que estudam o processo de oxidação direta do metano a metanol, utilizando zeólitas trocadas com

metais de transição como material oxidante e com o processo de reação realizado em três etapas (cíclico), similar ao descrito na presente invenção. Contudo, todos os trabalhos citados descrevem o uso do oxigênio molecular, ar sintético ou N_2O em uma das etapas de reação. Na abordagem proposta nesta invenção há a utilização de CO_2 substituindo o uso de oxigênio molecular, ar sintético ou N_2O evitando riscos operacionais.

[013] A patente WO 2020/142594 A1 descreve um processo de acoplamento oxidativo do metano seguido pela oxidação parcial do metano para geração de misturas de hidrocarbonetos C_2 e gás de síntese. Apesar do processo apresentar altos rendimento de hidrocarbonetos C_2 o processo ainda faz uso de oxigênio molecular.

[014] Outros trabalhos sobre processo de oxidação direta do metano a metanol [21-24] descrevem uma reação em fase líquida utilizando H_2O_2 como agente oxidante, mas também o uso de zeólitas trocadas ionicamente com metais de transição como material ativo. Ainda sobre a oxidação de metano em fase líquida, o documento WO 2017/083338 A1 descreve um processo para a conversão de metano a produtos oxigenados em meio aquoso líquido, utilizando oxigênio molecular, CO e CH_4 na forma gasosa de forma simultânea. Apesar desta abordagem propor o uso simultâneo de CH_4 e oxigênio molecular, a conversão do metano a metanol não acontece com alta seletividade.

[015] Quanto às anterioridades do processo de transformação direta de metano a metanol, os documentos EP 3090997 A1, WO2020/200336 A1, WO 2016/177542 A1, WO2016/043736 descrevem processos similares a do invento

proposto para a conversão direta do metano a metanol, utilizando temperaturas abaixo de 280°C e processo em três etapas, que compreende o uso de ambos os protocolos de reação, isotérmico e não isotérmico. Contudo, nos documentos citados há a utilização de oxigênio molecular ou ar sintético em uma ou mais das três etapas, com a finalidade de ativar e recuperar o material sólido usado como oxidante. Neste presente invento é utilizado o CO₂ em vez de oxigênio, ou ar sintético propondo um processo livre de oxigênio molecular.

[016] O documento EP 3398926 A1 descreve o processo similar a desta reivindicação de conversão de metano a metanol, mas utilizando vapor de água como o oxidante principal ao invés de oxigênio molecular.

[017] Apesar da substituição do oxigênio molecular ter sido realizada, não foi possível atingir altos rendimentos de metanol, visto que o grau de oxidação do material pelo vapor de água é muito baixo quando comparado com o oxigênio molecular, por exemplo. Um outro aspecto negativo é que o vapor de água modifica os sítios ativos e uma etapa adicional é requerida, o tratamento térmico com um gás inerte para o reestabelecimento dos sítios, encarecendo o processo.

[018] Apesar dos documentos citados acima descreverem processos de conversão direta de metano a metanol, sua viabilidade ainda é de baixo potencial para aplicação industrial. A presente invenção apresenta a inovação necessária para possibilitar a viabilidade econômica de um futuro processo, propondo a substituição do oxigênio molecular (O₂) como gás oxidante por um gás não explosivo, o dióxido de carbono (CO₂), eliminando uma das etapas do processo.

[019] Ao eliminar a possibilidade de uma mistura explosiva ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$) no processo, há a diminuição de riscos operacionais e de custos, visto que uma etapa de limpeza do reator já não se faz necessária, aumentando a viabilidade do processo.

[020] Em escalas industriais, seria necessário períodos de limpeza do reator para a retirada de oxigênio que possa ocasionar uma explosão do reator ao entrar em contato com o metano na etapa subsequente de reação. Ocasionalmente aumentando o tempo total de cada ciclo de reação.

[021] O uso de CO_2 além de substituir o oxigênio para recuperação do material sólido oxidante, resulta também em um aumento do rendimento de cada ciclo do processo e possibilita a construção de um reator com alimentação modulada com CO_2 , metano e vapor de água.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[022] O processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular não necessita de purga do reator com gás inerte e ser um processo cíclico que compreende as etapas de:

- Etapa I. Ativação de material sólido poroso dentro do reator, sob fluxo de CO_2 com aquecimento;
- Etapa II. Adição de fluxo de CH_4 ou gás natural no sólido ativo para produção de metanol; e
- Etapa III. Extração do metanol e reativação do material sólido poroso com CO_2 .

[023] Na etapa "I" do processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, a ativação do sólido poroso é realizada pelo método de calcinação em CO_2 ,

com velocidade de aquecimento entre 0,5 e 40°C/min, pressão entre 1 e 73,8 bar, e temperatura entre 100° e 600°C em 0,1 a 8 horas.

[024] O material sólido poroso da etapa "I" é pelo menos uma M-zeólita (zeólita proveniente de processo de troca iônica com metal de transição), em que o metal de transição é compreendido dentre Cu, Fe, Co, Ni e Ag, formando a fase ativa, em que a troca iônica da zeólita com o metal de transição é realizada com solução de sal precursor de nitrato ou acetato em concentrações de 0,01 a 1 mol/litro, geralmente 0,1 mol/litro, em que o material ativo M-zeólita pode ser obtido através da co-síntese da zeólita.

[025] Na etapa "I", a quantidade do metal da M-zeólita é menor ou igual à razão de 0,5 M/Al, sendo quantidade de cátions Alumínio característico da zeólita a ser utilizada.

[026] Na etapa "I", a M-zeólita é obtida através de pelo menos uma zeólita trocada com íons Li⁺, Na⁺, K⁺ ou Amônio.

[027] Na etapa "I", a zeólita utilizada é dentre o tipo mordenita (MOR), mazita (MAS), zeólita Y (FAU), chabizata (CHA), LTA e RHO, ou uma ou mais estrutura metalorgânica (MOF) ou Peneiras moleculares com íons trocáveis.

[028] Na etapa "I", a zeólita compreende Silício e Alumínio na razão de 0,2 a 15.

[029] A etapa "II" consiste no resfriamento do reator até a temperatura de reação, na faixa de 200 a 450 °C, seguido pela troca do fluxo de CO₂ por fluxo de CH₄ ou gás natural, na faixa de 100 a 450°C.

[030] Na etapa "II", a reação de produção de metanol ocorre em uma faixa de pressão de 1-250 bar e é utilizado

fluxo de gás proporcional à escala do reator, ou ser descontinuo e apenas ser pressurizado o reator com CH₄.

[031] A etapa "III" consiste na extração do metanol com água líquida ou vapor de água na mesma temperatura usada na reação na faixa de 200 a 450°C, com a opção de utilização de gás inerte como gás de arraste do vapor de água, seguido da reativação do material sólido poroso com CO₂ em temperaturas na faixa de 200 a 600 °C.

[032] Na etapa "III" o gás inerte como gás de arraste do vapor de água é o CO₂.

[033] O material sólido é reutilizável nos ciclos de reação.

[034] No processo para conversão direta de metano a metanol, todas as etapas podem ocorrer sem a necessidade de resfriamento, com temperatura constante, na faixa de 100 a 450°C (protocolo isotérmico).

[035] O processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular

[036] O processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[037] O presente invento tem como objetivo apresentar um processo para a conversão de metano em metanol usando materiais sólidos porosos (por exemplo, zeólitas trocadas com metais de transição) contendo um ou mais metais de transição, livre de oxigênio molecular na etapa de ativação e reativação. O processo podendo ser realizado usando protocolos para aquecimento não isotérmico e isotérmico.

Além disso, os fatores enunciados no presente invento são cruciais para se atingir viabilidade econômica do processo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[038] Figura 1 - Esquematização de um ciclo de reação comparativo entre o presente invento e os métodos convencionais.

[039] Figura 2 - Espectro DR UV-Vis coletados fluindo CH_4 a 250 °C para Cu-MAZ-Na contendo 5,52%Cu m/m: (a) Cu-MAZ ativada em O_2 a 450°C; (b) Cu-MAZ ativada em CO_2 a 450°C. Os espectros foram decompostos usando o ajuste de Gaussianas e a linha preta corresponde a amostra e a linha avermelha corresponde a resultado do ajuste.

[040] Figura 3 - Espectro DR UV-Vis para Cu-MAZ-Na contendo 5,52%Cu m/m: a) Espectro da amostra após extração do metanol com água e secas a 50 °C. graus. b) Espectro da amostra usada, após extração com água e ativada em CO_2 a 50 °C e subtraído o espectro (a) e c) Espectro da amostra usada ativada em CO_2 a 450 °C subtraído o espectro (a).

[041] Figura 4 - Espectro DR UV-Vis para Cu-MAZ-Na contendo 5,52%Cu m/m para a amostra após extração do metanol com água usada ativada em CO_2 a 450°C, colocadas em reação com CH_4 a 250 °C e subtraído do espectro da amostra após ativação com CO_2 .

[042] Figura 5 - (A) Estado de transição (simplificado) da reoxidação do Cu^+ pelo CO_2 e (B) Orientação específica do CO_2 .

[043] Figura 6 - Relação de rendimento em metanol/g-Zeolita em função da carga de Cu em zeolita MAZ (Si/Al= 2,7)

ativada com CO₂.

[044] Figura 7 - Espectros de UV-Vis a amostra Cu-MAZ submetida a dois procedimentos de ativação em atmosfera de O₂ ou CO₂ a 450°C. (-vermelho-) amostra tratada em O₂ e (-preto-) amostra tratada em CO₂.

[045] Figura 8(a), Espectros UV-Vis da amostra Cu-MAZ-Na tratadas em O₂, seguido do tratamento em Ar e finalmente em CO₂. 8(b) espectros gerados na subtração dos tratamentos, (-vermelho-) O₂ menos em Ar e (-preto-) Em Ar menos CO₂.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[046] O presente invento apresenta um processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular em 3 etapas, definidas por:

- Etapa I. Ativação de um material sólido poroso dentro de um reator, sob fluxo de CO₂ com aquecimento;
- Etapa II. Resfriamento e adição de fluxo de metano ou gás natural no sólido ativo, para produção de metanol; e
- Etapa III. Extração do metanol e reativação do material sólido poroso com CO₂.

[047] Ressalta-se que as etapas acima descritas podem ser realizadas através de 2 "protocolos":

- Protocolo não-isotérmico, em que é realizado o resfriamento do reator na Etapa II até a temperatura de reação.
- Protocolo isotérmico, em que todas as etapas ocorrem em uma mesma temperatura.

[048] O material sólido poroso mencionado na Etapa I é constituído por pelo menos uma zeólita proveniente de

processo de troca iônica ou através da co-síntese com um metal (M) de transição, denominado de M-zeólita.

[049] A M-zeólita é ativada com fluxo de CO_2 no reator onde será realizada a reação com metano. A velocidade de aquecimento varia entre 0,5 e 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperaturas entre 100 e 600 $^{\circ}\text{C}$, com pressão entre 1 e 73,8 bar por um tempo que varia com a escala do reator em 0,1 à 8 horas.

[050] Após a ativação do material sólido poroso, é dado início à Etapa II, onde, conforme protocolo não-isotérmico, o reator é resfriado até a temperatura de reação, seguido pela troca do fluxo CO_2 por fluxo de CH_4 ou gás natural, na faixa de 100 a 400 $^{\circ}\text{C}$. A reação de produção de metanol ocorre na pressão de 1 a 250 bar e o fluxo de gás é variável à escala do reator (0,01 - 500 L/min). Uma outra modalidade desta etapa é a pressurização do reator com CH_4 . No protocolo isotérmico, não é realizada a etapa de resfriamento e a etapa II ocorre em temperatura constante, na faixa de 100 a 400 $^{\circ}\text{C}$.

[051] A etapa III consiste na extração do metanol com vapor de água ou água líquida, na mesma temperatura usada na reação (100 - 600 $^{\circ}\text{C}$). Opcionalmente, pode ser utilizado gás inerte (preferencialmente CO_2) como gás de arraste do vapor de água. Após a extração do metanol, o material sólido poroso é reativado com CO_2 em diferentes temperaturas (250 - 600 $^{\circ}\text{C}$).

Síntese da zeólita

[052] O material sólido poroso da etapa "I" é obtido inicialmente, por uma zeólita, que pode ser sintetizada em laboratório ou adquirida comercialmente. A zeólita pode conter um direcionador em sua estrutura, o qual deve ser

removido através de calcinação. Após a remoção do direcionador, a zeólita pode estar com diferentes cátions de compensação, do tipo Na^+ , K^+ ou Cs^+ , dependendo do método de preparação. Esses cátions são preferencialmente trocados por cátions Na^+ ou amônio. As zeólitas utilizadas são do tipo mordenita (MOR), mazita (MAZ), zeólita Y (FAU), chabazita (CHA), LTA, RHO ou uma ou mais estrutura metalorgânica (MOF) ou peneiras moleculares com íons trocáveis. A razão Si/Al pode ser variável e dependente da estrutura da zeólita. Sendo desejável uma razão Si/Al de 0,2 a 15.

Síntese de M-zeólita

[053] As amostras de zeólitas, preferencialmente trocadas com os íons Na^+ ou amônio, são submetidas a um processo de troca iônica com o metal de transição que formará a fase ativa (M-zeólita). As trocas iônicas são realizadas a partir de soluções aquosa 0,1 mol/litro de umsal precursor do tipo nitrato ou acetato. Diferentes concentrações do sal precursor podem ser utilizadas. A troca iônica pode ser simples ou sucessiva e em diferentes temperaturas e tempo. A quantidade do metal trocado (M) pode ser variável e menor ou igual a razão M/Al, sendo M igual a quantidade de cátions trocados e o Al igual a quantidade de cátions alumínio contido na estrutura cristalina da zeólita. Após realizada as trocas iônicas o sólido (M-zeólita) é separado do sobrenadante através de filtração, em seguida lavado com água deionizada. Em seguida o material é seco a 60 °C por tempo variável (1 - 24 h) em seguida peletizado conforme a necessidade do uso. Uma outra modalidade desta etapa é a co-síntese da zeólita com metal M de transição como Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} etc.

Testes catalíticos

[054] Os testes Catalíticos em escala de laboratório são apresentados a seguir. É importante ressaltar que o conteúdo abaixo informa modalidades do presente invento e não devem ser consideradas como limitantes do mesmo.

[055] Para os testes catalíticos, foram realizados em um reator de leito fixo, utilizando-se a massa de M-zeólita entre 250 e 500 mg de amostra. A etapa de ativação foi realizada no próprio reator, neste caso a primeira etapa da reação consiste em uma ativação na presença de um gás oxidante (O_2 ou CO_2). Essa ativação pode acontecer utilizando dois diferentes protocolos (isotérmico e não-isotérmico), conforme explicitado acima. A ativação com CO_2 ocorre em pressões entre 1 e 73,8 bar, a taxa de aquecimento variando de 0,5 a 40 °C/min. Para o processo convencional (não-isotérmico) a ativação da amostra ocorre na faixa de 100-600 °C. Após a ativação, o reator é resfriado até a temperatura de reação e em seguida o CO_2 é trocado por metano (100-400 °C). Para o processo isotérmico as etapas ocorrem todas numa mesma temperatura (100-400 °C). A etapa de reação no processo isotérmico ocorre numa faixa de pressão de 1-250 bar e pode-se utilizar fluxo de gás de que varia com a escala do reator, ou ser apenas pressurizado o reator com metano. O tempo de contato do metano com o sólido ativo é variável conforme a escala pressão e temperatura utilizada.

[056] Após a reação com metano, tem-se a formação do metanol o qual encontra-se adsorvido no sólido. O metanol formado é extraído com vapor de água. Esta etapa pode ser realizada em diferentes temperaturas e pressão de vapor de água, mas geralmente é realizada na mesma temperatura usada

na reação. Nesta etapa pode se utilizar um gás inerte como gás de arraste do vapor de água, mas é desejável o uso de CO₂.

[057] Durante o processo de extração do metanol, são formados hidróxidos da fase ativa, sendo necessário a reativação fluindo CO₂ em diferentes temperaturas. A temperatura usada depende do sólido ativo e do protocolo de aquecimento usado no processo.

[058] Nos ensaios de laboratório, apresentados como exemplos a seguir, a extração do metanol pode ser feita com vapor de água e o metanol quantificado utilizando um espectrômetro de massa (MS). Contudo, a extração pode ser feita com água líquida e o metanol analisado usando um cromatógrafo de gás.

[059] O texto a seguir compreende uma série de exemplos experimentais relatando a eficiência da presente invenção, utilizando diferentes materiais e condições de reação (temperatura e pressão).

EXEMPLO 1: Efeito do gás usado na ativação (O₂ ou CO₂) em amostras de Cu-Mordenita (Cu-MOR) e Cu-Mazita (Cu-MAZ)

[060] A tabela 1 apresenta os resultados de produção de metanol por grama de material e por mols de Cu para amostras de Cu-Mordenita contendo razão Si/Al=6.5 (Cu-6.5MOR- Na), e Cu-Mazita contendo a razão Si/Al=2,7 (Cu-2.7MAZ-Na), em ambos os casos partiu-se de uma zeólita na forma sódica. Os materiais contêm diferentes cargas de cobre obtidas pelo método de troca iônica. As amostras foram ativadas em O₂ ou CO₂. A Temperatura de ativação e reativação foi de 450°C, a temperatura de reação com metano foi de 250°C e o metano do

processo contendo 0,0015% de etano.

[061] Os resultados da Tabela 1 mostram que a substituição de O₂ por CO₂, interessadamente não modificam o rendimento em metanol.

TABELA 1 - Produção de metanol por grama de material e por mols de Cu para diferentes amostras. Temperatura de reação de 250°C.

Amostra	Gás Oxidante	PCH ₄ (bar)	%m/m de Cobre	Cu/Al	μmols CH ₃ OH/g. zeólita	MolCH ₃ OH/Mol de Cu (10 ⁻²)
Cu ⁻⁶ .5MOR-Na	O ₂	1	2,48	0,25	37	9,6
	CO ₂	1	2,48	0,25	39	10,1
Cu ⁻² .7MAZ-Na	O ₂	1	5,52	0,23	103	11,9
	CO ₂	1	5,52	0,23	111	12,7

EXEMPLO 2: Efeito da carga de cobre em amostras de Cu-Mordenita (Cu-MOR) com diferentes cargas do metal

[062] Para este exemplo, a temperatura de ativação e reativação foi de 350°C, a temperatura de reação com metano foi de 250°C, pressão de metano utilizada de 15 bar e o reagente metano do processo contendo 0,8% de hidrocarbonetos HC ≥ C₂.

[063] A tabela 2 apresenta os resultados de produção de metanol e álcoois com cadeias maiores de C₂ por grama de material para amostras de Cu-Mordenita (Si/Al=6.5) contendo diferentes cargas de cobre obtidas pelo método de troca

iônica. As amostras de foram nomeadas, xCu-yMOR-Na ou H⁺, sendo x=carga de Cu; y=razão Si/Al e Na ou H⁺, refere-se a zeólita de partida na forma sódica ou amoniacal, respectivamente. As amostras foram ativadas em CO₂.

[064] Os resultados mostram que as amostras ativadas em CO₂ são ativas e os álcoois com cadeias maiores que C2 são formados devido a presença de hidrocarbonetos mais pesados que o metano presentes no gás reagente denominado de metano.

TABELA 2 - Produção de metanol por grama de material e por mols de Cu para diferentes amostras. Temperatura de reação 250 °C.

Amostra	Gás Oxidante	PCH ₄ (bar)	%m/m de Cobre	Cu/Al	μmols CH ₃ OH/. zeólita	μmols C ₂ OH+/g. zeólita
1Cu ₆ .5MOR -Na	CO ₂	15	2,48	0,25	10	8
2Cu ₆ .5MOR -Na	CO ₂	15	4,01	0,39	22	6
3Cu ₆ .5MOR -Na	CO ₂	15	4,42	0,43	17	6
1Cu ₁₀ MOR- Na	CO ₂	15	3,53	0,51	8	8
1Cu ₁₀ MOR- H ⁺	CO ₂	15	-	-	26	5

EXEMPLO 3: Efeito gás utilizado na ativação (O₂ ou CO₂) em amostras de Cu-Faujasita (Cu-FAU)

[065] A Tabela 3 apresenta os resultados de produção de metanol por grama de material para amostras de zeólita Faujasita Si/Al=5.5 e 2.6, em forma ácida e sódica, respectivamente. A zeólita na forma ácida foi previamente

submetida a troca iônica com solução de cloreto e amônio (1 mol.L^{-1}), com proporção de 14 ml de solução por grama de zeólita, o procedimento foi repetido por 3 vezes para garantir a troca total dos cátions. A troca iônica com cobre foi realizada com solução de nitrato de cobre (0.05 mol.L^{-1}) por 24 horas em 50°C . As amostras foram denominadas de Cu-FAU (6) e Cu-FAU (3), o número em parênteses representa o valor próximo das razões Si/Al de 5.5 e 2.6 dos materiais, respectivamente. As amostras de Cu-FAU são ativas em alta temperatura em torno de $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Em temperaturas superiores a 400°C pode ocorrer a redução dos íons de Cu^{++} e as amostras tornam-se totalmente ou parcialmente inativas mesmo após a reativação em O_2 e /ou CO_2 . Conforme os resultados da Tabela 3, em que a amostra Cu-FAU (3) apresenta um máximo de rendimento em 400°C , no entanto o rendimento decresce para temperatura de 450°C e desativa em 600°C , utilizando CO_2 como oxidante.

[066] Os resultados na Tabela 3 mostram, também, que aumento da temperatura de ativação inicial com CO_2 de 350 para 450°C , em ambos os materiais, não resulta em um aumento significativo no rendimento de metanol. Assim, demonstram a possibilidade da realização do processo isotérmico na temperatura de $350\text{--}400^\circ\text{C}$, e possibilita o uso de CO_2 em lugar de O_2 . A razão de Si/Al menor possibilitou um maior rendimento de metanol tanto para a ativação em O_2 quanto para CO_2 . Destaca-se que para a amostra Cu-FAU (3) o rendimento de metanol no ensaio com ativação em CO_2 foi muito superior ao utilizar oxigênio molecular. Enquanto que para a amostra Cu-FAU (6) não houve mudanças significativas.

TABELA 3 - Rendimento de metanol por grama de zeólita Faujasita (CuFAU-H⁺ e CuFAU-Na⁺ na forma ácida e sódica com razões Si/Al = 5.5 e 2.6, respectivamente) ativadas em diferentes temperaturas em O₂ ou CO₂. Temperatura de reação 350 °C.

Amostra	Temperatura da Ativação (°C)	Temperatura da Reação (°C)	Oxidante	Pressão do oxidante (bar)	Pressão de metano (bar)	μmols CH ₃ OH/g. zeólita
Cu-FAU (6)	450	350	CO ₂	1	1	33
	350	350	CO ₂	1	1	30
	350	350	O ₂	1	1	39
Cu-FAU (3)	350	350	O ₂	1	1	62
	350	350	CO ₂	1	1	119
	450	350	CO ₂	1	1	114
	400	400	CO ₂	1	1	139
	450	450	CO ₂	1	1	87
	600	600	CO ₂	1	1	0

EXEMPLO 4: Efeito do gás utilizado na ativação (O₂ ou CO₂) em amostras de Cu-Mazita (Cu-MAZ) com diferente carga de Cu e pressão de 1 bar de CH₄

[067] Para este exemplo, a temperatura de ativação e reativação foi de 450°C, a temperatura de reação com metano foi de 250°C, pressão de metano utilizada de 1 bar e o método de extração do metanol foi utilizando água em fase líquida.

[068] A Tabela 4 apresenta o rendimento de metanol por grama de material Cu-Mazita (Cu-MAZ-Na) (Si/Al = 2.7) contendo diferentes cargas metálicas de cobre, obtidos pelo

método de troca iônica a partir do que zeólita mazita na forma sódica e solução de nitrato de cobre.

[069] Os resultados na Tabela 4 mostram que as amostras ativadas com CO₂ são ativas para várias cargas de Cu e a atividade é similar às amostras ativadas com O₂.

TABELA 4 - Produtividade de metanol para diferentes amostras de Cu-MAZ-Na, com diferentes cargas de Cu, atmosfera de ativação de CO₂ ou O₂ e pressão de CH₄ de 1 ou 15 atm. Temperatura de reação 250 °C.

Zeólita	Gás Oxidante	PCH₄ (bar)	%m/m de Cobre	Cu/ Al	μmols CH₃OH/g. zeólita	Mol CH₃OH/Mol de Cu (10⁻²)
Cu-MAZ-Na	CO ₂	1	6,21	0,27	132	13,6
	O ₂	1	5,52	0,23	103	11,9
	CO ₂	1	5,52	0,23	111	12,7
	CO ₂	1	3,16	0,15	94	19,0

[070] Os espectros de UV-Vis coletados in situ para amostras de Cu-MAZ-Na contendo 5,52 Cu %m/m, ativas em O₂ e CO₂ estão apresentados na Figura 2.

[071] Os espectros apresentados na Figura 2 mostram que para ambas as amostras ativados em O₂ e CO₂ apresentam as espécies similares que reagem com metano e que absorvem em torno de 36.000 e 40.000 - 41.000 cm⁻¹

[072] Os espectros apresentados na Figura 3 mostram que para amostra de Cu-MAZ-Na após uso e extração com água, no tratamento das amostras com CO₂ são formadas espécies que absorvem a 37.200 e 41.400 cm⁻¹. A presença de uma banda 16

200 cm^{-1} é também observada, a qual possivelmente está associada às espécies que absorvem em alto número de onda.

[073] Os espectros apresentados na Figura 4 correspondem a amostra de Cu-MAZ após uso, extração com água, tratamento das amostras com CO_2 e colocadas em reação com CH_4 a 250 °C. O espectro da Figura 4 foi obtido *in situ* subtraindo o espectro da amostra previamente ativado em CO_2 a 450 °C, resfriado a 250 °C, do espectro obtido em reação com CH_4 a 250 °C. Assim as bandas apresentadas no espectro da Figura 4 correspondem as espécies ativas que reagiram com CH_4 . Estas espécies ativas apresentam banda de absorção a 36.000 e 39.700 cm^{-1} . A presença de uma banda na região de 22.500 cm^{-1} não é possível de ser definida.

[074] As espécies na região 36.000 cm^{-1} , segundo a literatura poderiam estar relacionadas a espécie do tipo trímeros de $\text{Z-2-Cu}_x\text{O}_y^{2+}$ [25,26] e espécie 39.700 cm^{-1} , poderiam ser relacionada as espécies do tipo Z--Cu-OH^+ [27,28], enquanto a espécie a 43.300 cm^{-1} poderia ser característica de espécies de Z-2-Cu^{2+} que estaria se hidrolisando nas condições de reação no primeiro ciclo de reação. Contudo os resultados de espectros calculados utilizando se DFT [27] sugerem que os espectros das espécies Z-CuOH , $\text{Z}_2\text{-CuO}$ são sensíveis a distância de ligação Cu-O. Esta espécie Z-Cu-OH apresenta bandas na região em torno de 6.000 a 16.000 e de 30.000 a 39.000 cm^{-1} . Em geral quanto maior a distância Cu-O menor será a o número de onda da transição d-d. Esta mudança de posição estaria ligada a posição do Al na rede e estrutura da zeólita. Os resultados sugerem que após o primeiro ciclo de reação tem-se predominantemente duas espécies ativas que apresentam bandas

em torno de 36.000 e 40.000 cm^{-1}

[075] A ativação em CO_2 em alta temperatura resultam em amostras ativas, sugerindo que o estado de oxidação do Cu^{2+} presentes nas espécies ativas é mantido durante o aquecimento. Os cálculos realizados de reoxidação de cátions Cu^+ para Cu^{2+} pelo CO_2 em modelos de estruturas zeolíticas, demonstra que o CO_2 é efetivo para oxidação do Cu^+ , o qual pode ser formada pela autoredução das espécies ativas com o aumento da temperatura. A Figura 5 mostra essencialmente o estado de transição (simplificado) da reoxidação acima e mostra que o CO_2 apresenta uma orientação específica na estrutura da zeólita.

EXEMPLO 5: Efeito gás utilizado na ativação (O_2 ou CO_2) em amostras de Cu-Mazita (Cu- MAZ) com diferente carga de Cu e diferentes pressão de CH_4

[076] Para este exemplo, a temperatura de ativação e reativação foi de 450°C , a temperatura de reação com metano foi de 250°C , pressão de metano utilizada de 15 bar e o método de extração do metanol foi utilizando água em fase líquida.

[077] A Tabela 5 apresenta o rendimento de metanol por grama de Mazita (Cu-MAZ-Na) submetida a reação sob pressão de 15 bar de metano. A zeólita Mazita ($\text{Si}/\text{Al} = 2.7$) contendo diferentes cargas metálicas de cobre, obtidos pelo método de troca iônica a partir do que zeólita Mazita na forma sódica e solução de nitrato de cobre.

[078] Os resultados mostram de as amostras ativadas com CO_2 são ativas para formação do metanol, apresentando uma relação linear entre a carga de cobre de rendimento de

metanol conforme apresentado na Figura 6.

TABELA 5 - Produtividade de metanol para diferentes amostras de Cu-MAZ-Na, com diferentes cargas de Cu, atmosfera de ativação de CO₂ ou O₂ e pressão de CH₄ de 15 atm e metano contendo 0,8% de hidrocarbonetos pesados. Temperatura de reação 230 °C.

Zeólita	Gás Oxi- dante	PCH ₄ (bar)	%m/m de Cobre	Cu/ Al	μmols CH ₃ OH/g. zeólita	μmols C ₂ OH/g. zeólita	Mol
							CH ₃ OH/Mol de Cu (10 ⁻²)
Cu-MAZ-Na	O ₂	15	6,21	0,27	75		
	CO ₂	15	6,21	0,27	80	5	8,2
	CO ₂	15	5,52	0,23	64	–	7,4
	CO ₂	15	3,16	0,15	46	6	9,2
	CO ₂	15	2,17	0,09	13	7	3,9

EXEMPLO 6: Análise da necessidade de pré-tratamento da amostra

[079] Neste exemplo, a temperatura de ativação e reativação foi de 350°C, a temperatura de reação com metano foi de 200°C e pressão de metano utilizada de 1 bar.

[080] A Tabela 6 apresenta os resultados de produtividade de metanol por grama de Mordenita (%_{mássica}Cu=2.5; Si/Al = 6.5) submetida ou não à pré-tratamento de calcinação em mufla.

TABELA 6 - Produtividade de metanol por grama de Mordenita ($\%_{\text{mássica}}\text{Cu} = 2.5$; $\text{Si/Al} = 6.5$). Temperatura de reação 450 °C.

tratamento Pré-	Gás Oxidante (1ºCiclo)	Gás Oxidante (2º Ciclo)	μmols CH₃OH/ g.zeólita (1ºCiclo)	μmols CH₃OH/g. zeólita (2ºCiclo)
Sim	CO ₂	-	39	-
Não	CO ₂	-	34	-
Sim	O ₂	CO ₂	-	25
Não	O ₂	CO ₂	-	28

[081] Na Figura 7 estão apresentados os espectros da amostra Cu-MAZ-Na contendo 5,52%Cu m/m submetida a dois procedimentos de ativação em atmosfera de O₂ e em atmosfera de CO₂, aquecendo a amostra até 450°C e mantendo-se a 450°C por uma hora. Observa-se que os espectros são idênticos sugerindo que as possíveis espécies ativas de -CuOH, -CuOCu e -Cu_xO_y formadas durante os tratamentos térmicos com O₂ ou CO₂ neste caso são similares.

[082] Na Figura 8-a estão apresentados os espectros UV-Vis da amostra Cu-MAZ-Na contendo 5,52%Cu m/m submetidas aos seguintes tratamentos:

- 1) Ativou-se a amostra em O₂ a 450 °C e reduziu a temperatura até 50 °C em O₂;
- 2) Aumentou-se a temperatura na presença de inerte (argônio) até 450 °C e reduziu a temperatura na presença de argônio até 50°C;
- 3) Aumentou-se a temperatura na presença de CO₂ até 450 °C.

[083] O espectro da amostra Cu-MAZ-Na quando aquecida em Ar mostra uma diminuição de intensidade na região em torno de 30000 cm^{-1} , mostrando que as espécies mais reativas de óxidos-hidroxi de cobre se auto-reduzem quando aquecidas em Ar. Observa-se que a amostra previamente tratada em Ar se reoxida quando tratada em atmosfera de CO_2 e o espectro da amostra é restabelecido. Na Figura 8 b, mostra o espectro gerado na subtração dos espectros obtido em O_2 menos o espectro em Ar e a subtração dos espectros obtidos em Ar menos o espectro obtido em CO_2 . Os resultados demonstram que a reoxidação das espécies de óxidos de cobre, quando reduzidas, poderão ser reoxidas em CO_2 em vez do O_2 .

CITAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

[084] [1] R. Couzin, Framing and context, *Traditio Legis Anat. An Image.* (2019) 46-54.
<https://doi.org/10.2307/j.ctvr43k9j.13>.

[085] [2] C.D. Elvidge, M.D. Bazilian, M. Zhizhin, T. Ghosh, K. Baugh, F.C. Hsu, The potential role of natural gas flaring in meeting greenhouse gas mitigation targets, *Energy Strateg. Rev.* 20 (2018) 156-162.
<https://doi.org/10.1016/j.esr.2017.12.012>.

[086] [3] A.G. Aregbe, Natural Gas Flaring-Alternative Solutions, *World J. Eng. Technol.* 05 (2017) 139-153.
<https://doi.org/10.4236/wjet.2017.51012>.

[087] [4] M. Ravi, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol-A Critical Assessment, *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (2017) 16464-16483. <https://doi.org/10.1002/anie.201702550>.

[088] [5] D. Lance, E.G. Elworthy, French Patent, Number

352687, 1905.

[089] [6] P.V.L. Reddy, K.-H. Kim, H. Song, Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 24 (2013) 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.035>.

[090] [7] M. Jose, Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM), *Fuel Process. Technol.* 145 (2016) 42–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.023>.

[091] [8] M.B. Park, E.D. Park, W. Ahn, Recent Progress in Direct Conversion of Methane to Methanol Over Copper-Exchanged Zeolites, 7 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00514>.

[092] [9] M. Ahlquist, R.J. Nielsen, R.A. Periana, W.A.G. Iii, Product Protection, the Key to Developing High Performance Methane Selective Oxidation Catalysts, (2009) 17110–17115.

[093] [10] M. Ravi, V.L. Sushkevich, A.J. Knorpp, M.A. Newton, D. Palagin, A.B. Pinar, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites, *Nat. Catal.* 2 (2019) 485–494. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0273-z>.

[094] [11] M.A. Newton, A.J. Knorpp, V.L. Sushkevich, D. Palagin, J.A. Van Bokhoven, Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: A critical examination, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 1449–1486. <https://doi.org/10.1039/c7cs00709d>.

[095] [12] S.C.M. Mizuno, S. Dulnee, C.P. Pereira, R.J. Passini, E.A. Urquieta-gonzalez, J. Marcel, R. Gallo, B.O.

Santos, M.C. Bueno, Stepwise methane to methanol conversion: Effect of copper loading on the formation of active species in copper-exchanged mordenite, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.027>.

[096] [13] M.A. Newton, A.J. Knorpp, A.B. Pinar, V.L. Sushkevich, D. Palagin, J.A. Van Bokhoven, On the Mechanism Underlying the Direct Conversion of Methane to Methanol by Copper Hosted in Zeolites; Braiding Cu K-Edge XANES and Reactivity Studies, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 10090–10093. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05139>.

[097] [14] V.L. Sushkevich, J.A. Van Bokhoven, Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4141–4150. <https://doi.org/10.1039/c8cy01055b>.

[098] [15] V.L. Sushkevich, J.A. Van Bokhoven, Revisiting copper reduction in zeolites: The impact of autoreduction and sample synthesis procedure, *Chem. Commun.* 54 (2018) 7447–7450. <https://doi.org/10.1039/c8cc03921f>.

[099] [16] J.P. Lange, V.L. Sushkevich, A.J. Knorpp, J.A. Van Bokhoven, Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 8674–8680. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01407>.

[0100] [17] L. Burnett, M. Rysakova, K. Wang, J. González-Carballo, R.P. Tooze, F.R. García-García, Isothermal cyclic conversion of methane to methanol using copper-exchanged ZSM-5 zeolite materials under mild conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 587 (2019) 117272. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117272>.

- [0101] [18] A.J. Knorpp, M.A. Newton, S.C.M. Mizuno, H. Mebrate, B. Pinar, J.A. Van Bokhoven, ChemComm Comparative performance of Cu-zeolites in the isothermal conversion of methane to methanol †, (2019). <https://doi.org/10.1039/c9cc05659a>.
- [0102] [19] P. Tomkins, M. Ranocchiari, J.A. Van Bokhoven, Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond, Acc. Chem. Res. 50 (2017) 418–425. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00534>.
- [0103] [20] A.A. Latimer, A. Kakekhani, A.R. Kulkarni, J.K. Nørskov, Direct Methane to Methanol: The Selectivity-Conversion Limit and Design Strategies, ACS Catal. 8 (2018) 6894–6907. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00220>.
- [0104] [21] C. Kalamaras, D. Palomas, R. Bos, A. Horton, M. Crimmin, K. Hellgardt, Selective Oxidation of Methane to Methanol over Cu- And Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio, Catal. Letters. 146 (2016) 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1664-7>.
- [0105] [22] J. Xu, R.D. Armstrong, G. Shaw, N.F. Dummer, S.J. Freakley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu-and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor, Catal. Today. 270 (2016) 93–100.
- [0106] [23] C. Hammond, N. Dimitratos, R.L. Jenkins, J.A. Lopez-Sanchez, S.A. Kondrat, M. Hasbi Ab Rahim, M.M. Forde, A. Thetford, S.H. Taylor, H. Hagen, E.E. Stangland, J.H. Kang, J.M. Moulijn, D.J. Willock, G.J. Hutchings, Elucidation and evolution of the active component within Cu/Fe/ZSM-5 for catalytic methane oxidation: From synthesis

to catalysis, ACS Catal. 3 (2013) 689–699.
<https://doi.org/10.1021/cs3007999>.

[0107] [24] C. Hammond, M.M. Forde, M.H. Ab Rahim, A. Thetford, Q. He, R.L. Jenkins, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, N.F. Dummer, D.M. Murphy, A.F. Carley, S.H. Taylor, D.J. Willock, E.E. Stangland, J. Kang, H. Hagen, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Direct catalytic conversion of methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5, Angew. Chemie - Int. Ed. 51 (2012) 5129–5133.
<https://doi.org/10.1002/anie.201108706>.

[0108] [25] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, Nat. Commun. 2015, 6, 7546.

[0109] [26] T. Ikuno, S. Grundner, A. Jentys, G. Li, E. Pidko, J. Fulton, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 8759–8769.

[0110] [27] H. Li, C. Paolucci, I. Khurana, L. N. Wilcox, F. Gölts, J. D. Albarracin-Caballero, A. J. Shih, F. H. Ribeiro, R. Gounder and W. F. Schneider, Chem. Sci., 2019, 10, 2373–2384

[0111] [28] B. Ipek, M. J. Wulfers, H. Kim, F. Gölts, I. Hermans, J. P. Smith, K. S. Booksh, C. M. Brown and R. F. Lobo, Formation of [Cu₂O₂] Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39, ACS Catal., 2017, 7, 4291–4303.

[0112] [29] F. Giordanino, P. N. R. Vennestrøm, L. F. Lundegaard, F. N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga and C. Lamberti, Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-b with similar Si/Al and Cu/Al ratios, Dalton Trans., 2013, 42, 12741–12761.

[0113] [30] R. Oord, J. E. Schmidt and B. M. Weckhuysen, Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 1028-1038.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, **caracterizado por** não necessitar de purga do reator com gás inerte e ser um processo cíclico que compreende as etapas de:
 - Etapa I. Ativação de material sólido poroso dentro do reator, sob fluxo de CO₂ com aquecimento;
 - Etapa II. Adição de fluxo de CH₄ ou gás natural no sólido ativo para produção de metanol; e
 - Etapa III. Extração do metanol e reativação do material sólido poroso com CO₂.
2. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** ativação do material sólido poroso da etapa "I" ser realizada pelo método de calcinação em CO₂, com velocidade de aquecimento entre 0,5 e 40°C/min, pressão entre 1 e 73,8 bar, e temperatura entre 100° e 600°C em 0,1 a 8 horas.
3. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** o material sólido poroso da etapa "I" ser pelo menos uma M-zeólita (zeólita proveniente de processo de troca iônica com metal de transição), em que o metal de transição poder ser Cu, Fe, Co, Ni e Ag, formando a fase ativa, em que a troca iônica da zeólita com o metal de transição é realizada com solução de sal precursor de nitrato ou acetato em concentrações de 0,01 a 1 mol/litro, geralmente 0,1

mol/litro, em que o material ativo M-zeólita pode também ser obtido através da co-síntese da zeólita.

4. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 1 a 3, **caracterizado por**, na etapa "I", a quantidade do metal da M-zeólita ser menor ou igual à razão de 0,5 M/Al, sendo quantidade de cátions Alumínio característico da zeólita a ser utilizada.
5. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizado por**, na etapa "I", a M-zeólita ser obtida através de pelo menos uma zeólita trocada com íons Li^+ , Na^+ , K^+ ou amônio.
6. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 1, 3, 4 e 5, **caracterizado por**, na etapa "I", a zeólita utilizada ser dentre o tipo mordenita (MOR), mazita (MAS), zeólita Y (FAU), chabizata (CHA), LTA e RHO, ou uma ou mais estrutura metalorgânica (MOF) ou Peneiras moleculares com íons trocáveis.
7. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 1, 3, 4, 5 e 6, **caracterizado por**, na etapa "I", a zeólita compreender Silício e Alumínio na razão de 0,2 a 15.
8. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** a etapa "II" consistir no resfriamento do reator até a temperatura de reação, na faixa de 200 a 450 °C, seguido pela troca do fluxo de

- CO₂ por fluxo de CH₄ ou gás natural, na faixa de 100 a 450°C.
9. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 2 e 8, **caracterizado por**, na etapa "II", a reação de produção de metanol ocorrer em uma faixa de pressão de 1-250 bar e ser utilizado fluxo de gás proporcional à escala do reator, ou ser descontinuo e apenas ser pressurizado o reator com CH₄.
 10. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a etapa "III" consistir na extração do metanol com água líquida ou vapor de água na mesma temperatura usada na reação, na faixa de 200 a 450°C, com a opção de utilização de gás inerte ou CO₂ como gás de arraste do vapor de água, seguido da reativação do material sólido poroso com CO₂ em temperaturas na faixa de 200 a 600 °C.
 11. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com as reivindicações 1 e 10, **caracterizado por**, na etapa "III" o gás inerte como gás de arraste do vapor de água poder ser o CO₂.
 12. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o material sólido ser reutilizável nos ciclos de reação.
 13. Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** todas as etapas

ocorrerem sem a necessidade de resfriamento, com temperatura constante, na faixa de 100 a 450°C.

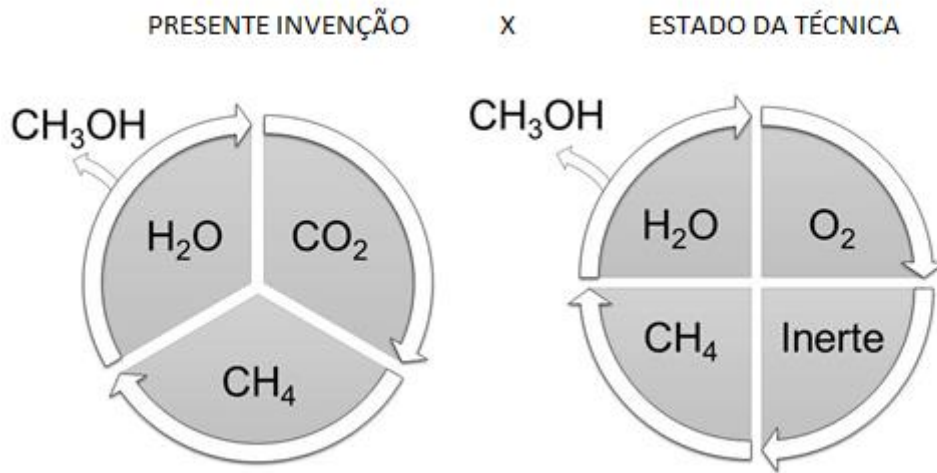


Figura 1

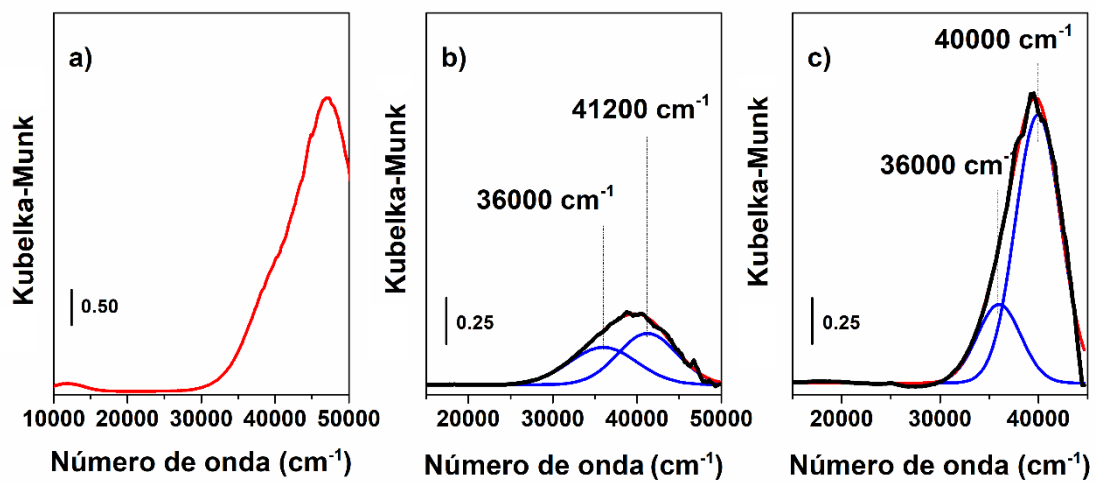


Figura 2

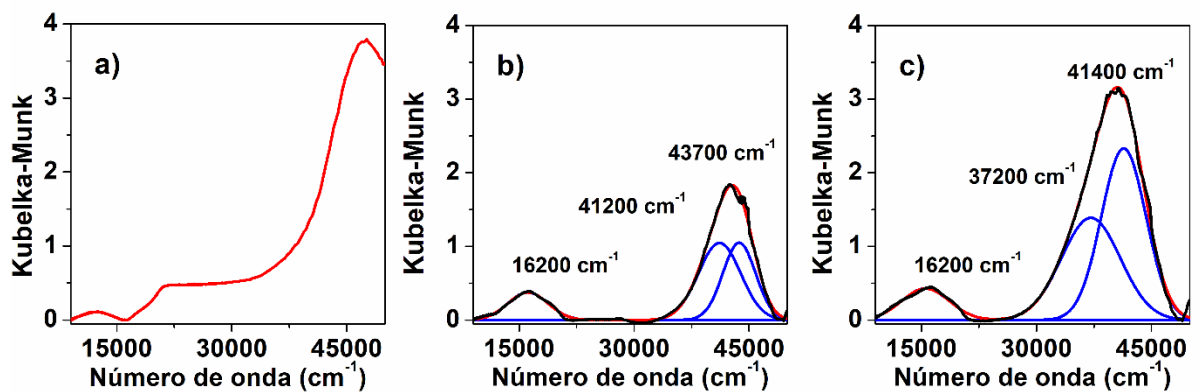


Figura 3

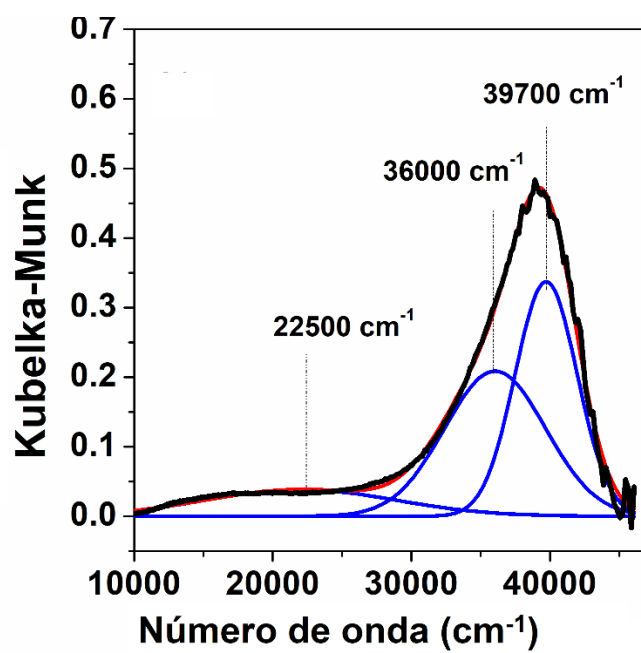


Figura 4

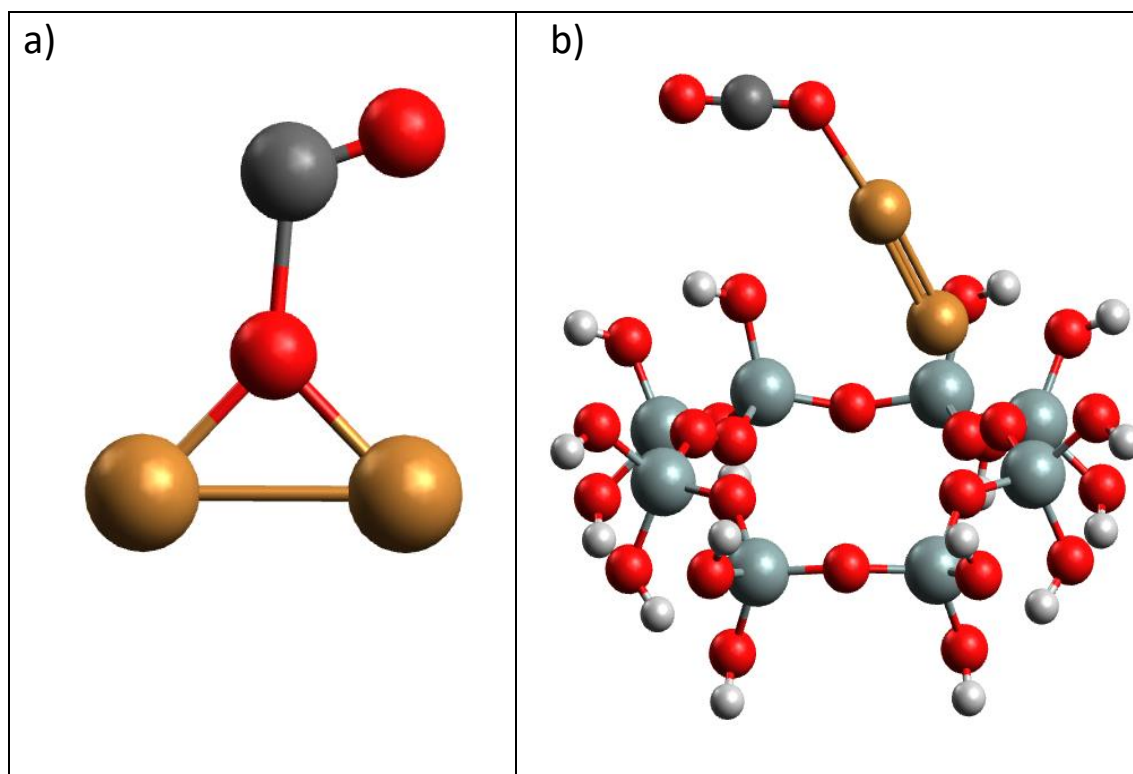


Figura 5

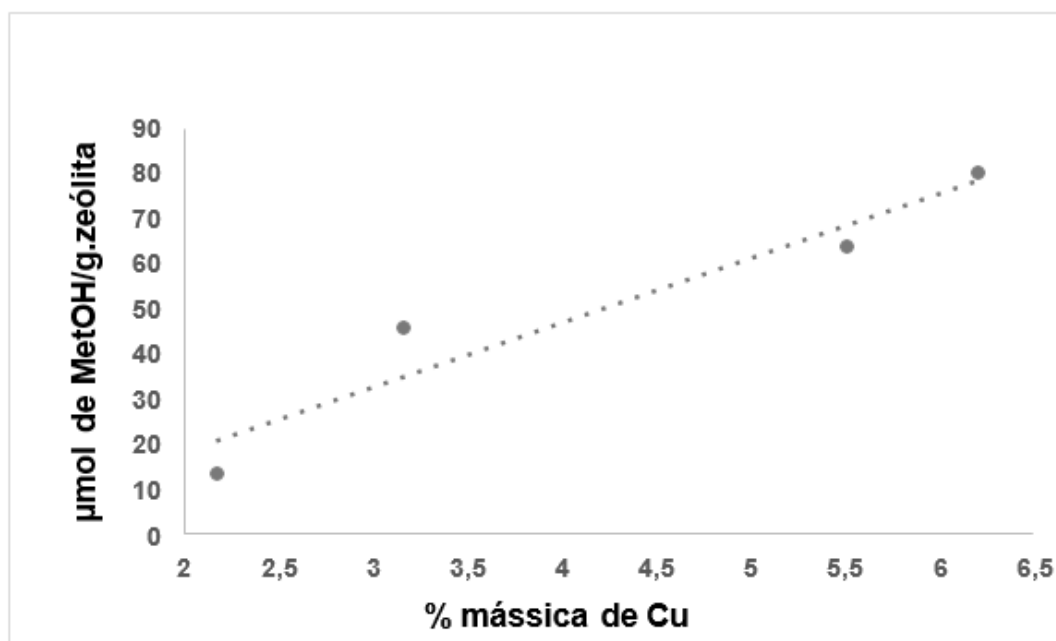


Figura 6

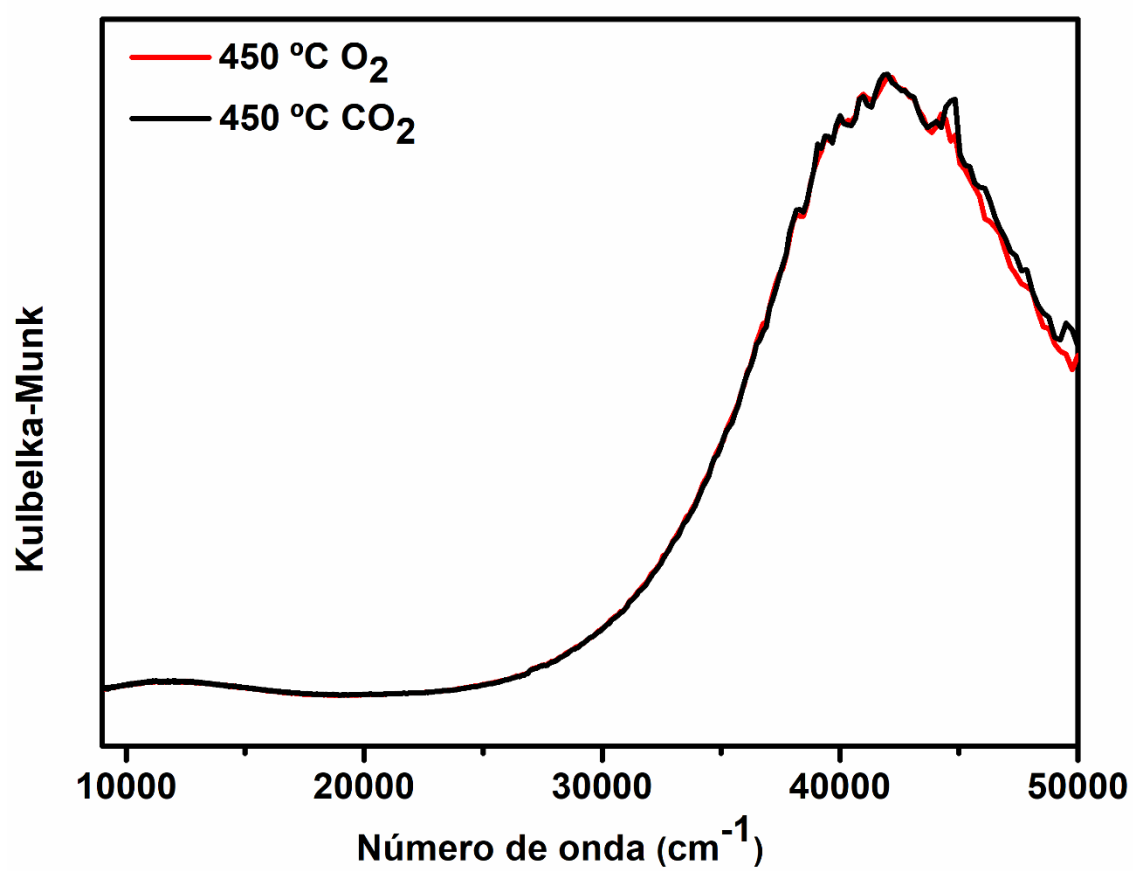


Figura 7

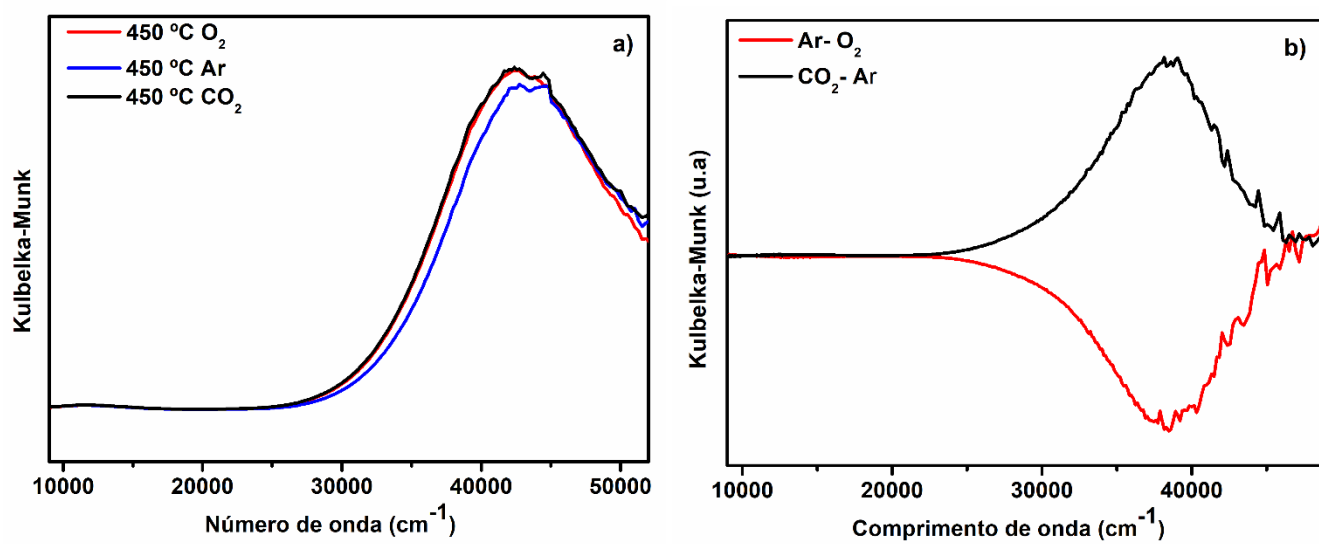


Figura 8

RESUMO**"PROCESSO PARA CONVERSÃO DIRETA DE METANO A METANOL LIVRE DE OXIGÊNIO MOLECULAR EM BAIXAS TEMPERATURAS"**

A presente invenção pertence ao campo da engenharia química. O presente invento descreve um processo para a conversão direta de metano (CH_4) a metanol (CH_3OH) em baixas temperaturas utilizando materiais sólidos porosos contendo um ou mais óxidos de metais de transição (sólido ativo), livre de oxigênio molecular (O_2) na etapa de ativação e regeneração do sólido ativo. O metano é oxidado parcialmente para metanol e pode ser substituído por gás natural. Devido a substituição do O_2 por CO_2 na etapa de ativação e/ou regeneração, não há necessidade da etapa de purga do processo, reduzindo custos e riscos operacionais, aumentando assim o potencial para a sua implementação industrial. Com a utilização do CO_2 em vez de O_2 tem-se um aumento de produtividade em metanol. Com o uso de CO_2 a alimentação do reator, contendo o material sólido ativo, pode ser modulada com fluxos de CO_2 , CH_4 e H_2O , o que permite uma diminuição do tempo de ciclo em relação ao processo que utiliza O_2 . Esses fatores positivos com o uso de CO_2 refletem no aumento de produtividade associado a uma diminuição do tempo de cada ciclo, com simplicidade de operação em relação ao uso de O_2 . Esses fatores são cruciais para se atingir viabilidade econômica do processo.