

1. Introdução

Para confrontar a crise energética, a qual tem se estabelecido pelo excessivo consumo do petróleo e pela contaminação em suas diversas formas, a utilização efetiva do gás natural representa uma alternativa importante para contornar essa problemática. Por outro lado, a queima do gás natural ou a sua emissão na atmosfera criam a necessidade de utilizá-lo de forma a nos beneficiar das suas características importantes como as de produzir combustíveis líquidos para uso industrial ou doméstico.

Hoje em dia se sabe que existem enormes reservas de gás natural repartidas no mundo todo que justificam o investimento no conhecimento das tecnologias para transformá-lo e utilizá-lo como combustível, sendo que a maioria delas se encontram no Oriente-Médio e na América do Sul, também existem importantes reservas deste gás. Em breve o gás natural pode passar a ocupar um espaço importante na matriz energética da América e do mundo.

A conversão do gás natural para combustíveis líquidos tem a vantagem de nos fornecer combustíveis limpos, o que é uma característica importante desta tecnologia. Mas a conversão de gás natural a combustíveis líquidos não é tão nova assim. No século passado já se conhecia a famosa síntese de Fischer-Tropsch que empregava gás de síntese (mistura de H_2/CO) obtido a partir do carvão para produzir hidrocarbonetos, mas que também podia ser obtido a partir do gás natural. Hoje em dia, a fonte é o gás natural que, através da reforma a vapor, é transformado em gás de síntese que depois é convertido em hidrocarbonetos através do processo Fischer-Tropsch. Esta síntese tem se caracterizado pelo uso de catalisadores baseados principalmente em ferro e cobalto.

Mas o gás natural também é a fonte principal de uma série de produtos químicos, entre eles o metanol, extensamente utilizado em muitos processos e até mesmo como combustível. O metanol é produzido a partir do gás de síntese pela hidrogenação do CO sobre catalisadores baseados em cobre. Este metanol pode ser convertido em hidrocarbonetos a partir de processos conhecidos como: MTG¹ (metanol para gasolinas), MTO² (metanol para olefinas), etc. Mas a

¹ Methanol-to-Gasoline

síntese do metanol é extremamente limitada pela termodinâmica, fazendo com que, inicialmente, se trabalhasse a altas temperaturas para obter conversões razoáveis. Uma das soluções fornecidas para este problema foi a de retirar o metanol enquanto ele é formado ou transformá-lo em outro produto, superando, dessa forma, esta limitação termodinâmica. A síntese de compostos oxigenados como dimetil éter e até mesmo de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, via metanol, tem sido estudada e o emprego de zeólitas (HZSM-5, HY, etc) e outros materiais, como os silico-alumínofosfatos (SAPO), começaram a ter uma importância cada vez maior já que estes eram usados na síntese de metanol a hidrocarbonetos pelas suas características geométricas e ácidas.

Então, existe uma outra rota para sintetizar hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, produzido a partir do gás natural, sem ser a síntese de Fischer-Tropsch, via metanol. Apesar desta síntese não ser muito nova, não tem sido tão explorada quanto a de Fischer-Tropsch. Os trabalhos existentes neste tema empregam catalisadores multifuncionais cuja maior característica é apresentar propriedades catalíticas para sintetizar metanol pela hidrogenação do CO, desidratar este metanol até dimetil éter e transformar o sistema: metanol, dimetil éter e água em hidrocarbonetos. Estes trabalhos têm utilizado, como catalisador para a síntese de metanol (componente metálico) principalmente o sistema baseado na mistura de óxidos de cobre, zinco e alumínio e como segundo componente um material zeolítico, principalmente a zeólita HZSM-5 e o SAPO-34. A forma de preparar este catalisador chamado constantemente pelos pesquisadores de híbrido tem se limitado a uma simples mistura física dos componentes. Os centros ativos em cada componente ainda são motivo de controvérsia, sendo que, no primeiro, o cobre é, para a maioria, indiscutivelmente um componente importante, mas o estado de oxidação dele na síntese não está muito bem definido. Já no segundo componente, o tamanho do poro é considerado a chave para a distribuição dos produtos, mas a conversão estaria dependendo principalmente da temperatura de operação e da disposição de sítios ácidos, entenda-se da quantidade destes presente no catalisador.

O objetivo deste trabalho de tese foi estudar a síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese via metanol sobre um catalisador híbrido formado por um catalisador de síntese de metanol e a zeólita ferrierita, avaliando suas propriedades físico-químicas e determinando a influência das principais variáveis que estão envolvidas na síntese deste catalisador na

² Methanol-to-Olefin

atividade catalítica. Diversos métodos de preparação tanto para o catalisador híbrido como para o componente de síntese de metanol foram estudados assim como diversas fases ativas no catalisador de síntese de metanol. A acidez da zeólita ferrierita, a razão entre os componentes do catalisador híbrido e diferentes promotores no catalisador de síntese de metanol também foram estudados.