

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Definição do problema

A problemática ambiental, hoje em dia, tem recrudescido as restrições da legislação ambiental que tem se orientado a exigir uma melhora na qualidade dos derivados do petróleo, em particular, nos grandes centros urbanos da América e da Europa. Neste sentido, grandes investimentos na tecnologia de refino para a produção de derivados mais limpos têm sido feitos.

Por outro lado, estima-se, segundo o Banco Mundial, que um volume entre 100-130 bilhões de metros cúbicos de gás natural é queimado ou emitido na atmosfera a cada ano no mundo, tabela 1. Este problema é ainda mais grave no continente africano, onde devido à ausência de mercados e à grande produção de gás, 70% do gás produzido não é aproveitado comercialmente.

Tabela 1. Queima e ventilação de gás natural no mundo.

Região	Bilhões de metros cúbicos/ano
América do Norte	12-17
América Central e Sul	10
África	37
Oriente-Médio	16
Ásia	7-20
Ex-União Soviética	17-32
Europa	3

Fonte: Banco Mundial, (Almeida (2002)).

Apesar de em muitos países serem implementadas políticas contra a queima de gás natural, a redução desta atividade não foi muito importante nos últimos 10 anos (fig. 1). Os esforços para redução da queima foram prejudicados pelo aumento da produção de petróleo com gás associado.

Queimar gás natural é um problema ambiental gravíssimo que contribui para o efeito estufa e para o aquecimento global. Suas emissões reduzem a camada de ozônio pela liberação de hidrocarbonetos não queimados. Considerando estas questões ambientais tanto da necessidade de dispor de combustíveis menos poluentes, livres de enxofre e particulados, como de evitar a queima desmensurada de gás natural e a sua emissão que agravam as condições ambientais, se faz necessário uma utilização do gás natural através

de novas tecnologias para evitar o seu desperdício e produzir combustíveis mais limpos e menos poluentes. Estas novas rotas tecnológicas devem visar a obtenção, a partir do gás de síntese, produzido pela reforma a vapor do gás natural, de combustíveis com maiores conversões e seletividades em produtos comerciais (Almeida, (2002)).

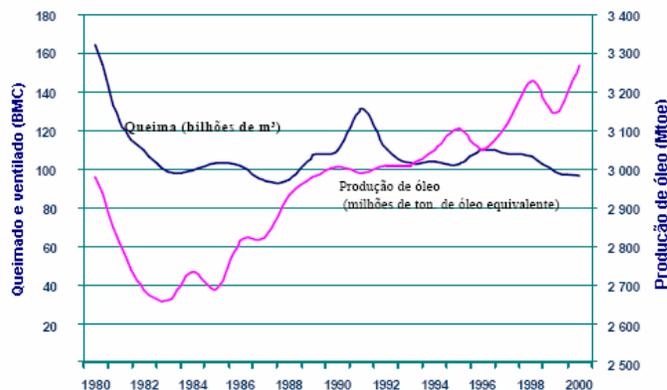


Figura 1. Evolução da produção de óleo e da queima de gás natural no mundo, (Almeida, (2002)).

Além das considerações acima mencionadas sabe-se que existe um consumo exacerbado do petróleo, ou seja, o mundo é dependente de petróleo. Acredita-se que as reservas de petróleo estão se esgotando mas o fato mais marcante é que seu preço, nos últimos anos, tem aumentado consideravelmente. Já a utilização do gás natural, especialmente as reservas em áreas remotas e a sua eficiente conversão em produtos de maior valor agregado, tem sido o ponto alto dos trabalhos de pesquisa, Li (2005).

2.2. Justificativa do Projeto

Há algum tempo a produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do gás natural tem atraído a atenção das empresas do setor energético. Esta atenção tem se voltado para a tecnologia GTL¹ (gás para líquidos) em função da sua potencialidade em produzir combustíveis sintéticos pouco poluentes e com elevada eficiência energética. Hoje em dia existem projetos que buscam explorar o potencial da tecnologia GTL para monetizar reservas remotas de gás natural que eram, até então, queimadas ou ventiladas. Esta tecnologia envolve a

¹ Gas-to-Liquids

utilização de versões modernas do processo Fischer-Tropsch, desenvolvido na Alemanha, mas este é apenas uma das vias de conversão química.

Por outro lado, a América do Sul tem surgido nos últimos anos como uma das regiões mais dinâmicas para o mercado mundial de gás natural. O continente possui reservas abundantes e mercados energéticos de alto crescimento. Atualmente, vários gasodutos internacionais conectam as indústrias de gás natural dos países do Cone Sul e projetos para implementar outros estão sendo estudados (D'Apote, (2003)).

Como em outras partes do mundo, o gás natural é o combustível primário que mais cresce na América do Sul. Na última década, a demanda de gás na região cresceu 5,1%. No Brasil e no Chile, que nos anos 90 consumiam quantidades desprezíveis de gás natural, uma década depois a demanda aumentou 12% e 14%, respectivamente. A América do Sul dispõe de reservas de gás de cerca de 7,1 trilhões de metros cúbicos (tmc), dados do início do ano 2002. Este valor é 50% maior que as reservas que se conheciam em 1990 e três vezes superior às provadas existentes em 1980. Agora somadas as reservas provadas as prováveis ou possíveis, elas superam os 12 tmc (D'Apote, (2003)).

A conversão de gás natural para derivados líquidos de alto valor no mercado tem se aproximado de uma realidade econômica em função da evolução do ambiente de aplicação destas tecnologias e o desenvolvimento de novos processos Fischer-Tropsch.

2.3. Gás Natural

O gás natural é uma fonte de hidrocarbonetos limpa e eficiente. No mundo existem fontes provadas de gás natural de cerca de 1300 trilhões de metros cúbicos (1300×10^{12}), mas aproximadamente a metade destas reservas encontram-se em áreas afastadas dos mercados e, economicamente, é inviável o seu transporte pelas longas distâncias. O mundo é dependente de combustíveis líquidos para o transporte e a conversão do gás natural a combustíveis líquidos nestas regiões remotas é altamente desejada. Como um exemplo do possível uso destas fontes remotas, a tecnologia de conversão do gás natural poderia fornecer cerca de 100 000 bpd de combustível por uns 20 anos a partir de somente 170×10^9 metros cúbicos das reservas do gás, Velocci (1991).

Estudos direcionados à utilização do gás natural foram e continuam sendo feitos especialmente para o gás que se encontra em lugares remotos e tratam de:

- a) Gasodutos, que não somente são caros mas também são simples e práticos.
- b) Gás natural liquefeito (GNL), que apresenta um mercado limitado.
- c) Utilização via síntese de metanol ou processo Fischer-Tropsch.
- d) Desenvolvimento de novas tecnologias que convertam o gás natural em combustíveis e químicos.

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, principalmente metano (até 98%), que à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. O gás natural é uma fonte de energia limpa que pode ser usada nas indústrias, também, substituindo outros combustíveis mais poluentes. As reservas de gás natural são muito grandes e ele possui inúmeras aplicações em nosso dia-a-dia, melhorando a qualidade de vida das pessoas. Sua distribuição é feita através de uma rede de dutos de maneira segura, pois não necessita de estocagem, e, por ser mais leve do que o ar, dispersa-se rapidamente na atmosfera em caso de vazamento.

Transformar quimicamente o gás natural representa outra alternativa para viabilizar a produção de grandes reservas de gás natural, sobretudo aquelas localizadas em lugares remotos. A transformação do gás natural a combustíveis líquidos pode gerar diesel, lubrificantes, gasolina ou parafinas. O produto líquido é uma outra substância diferente do gás natural.

A tecnologia de liquefação é um processo físico pelo qual o gás é resfriado a altas pressões para se transformar em um líquido. Já a transformação química envolve três etapas: a quebra do metano em gás de síntese (mistura H_2 e CO), a polimerização do monóxido de carbono e do hidrogênio em hidrocarbonetos e uma isomerização para aumentar a fluidez do produto final.

2.3.1. O gás natural no Brasil e sua participação na matriz energética

Recentes estudos e planejamentos do Ministério das Minas e Energia (MME) associados aos mais prováveis cenários de crescimento da indústria brasileira, no período 1998-2010, mostram a importância do gás natural como uma alternativa para o crescimento da demanda de energia que será necessária para viabilizar o crescimento do país, Fernandes (2005).

Para realizar o que foi estabelecido por estes estudos, o Ministério reafirmou no ano de 2000, através do Conselho Nacional de Política Energética, a estratégia para a reconfiguração da matriz energética no Brasil e dessa forma fazer com que o gás natural se converta em responsável por 12% desta matriz até o ano 2010 (Ministério das Minas e Energia e Comissão do gás natural, 1992).

O alvo governamental está direcionado à implementação de inúmeros projetos para o uso do gás natural dentro dos quais estão: as plantas termoelétricas, a introdução do gás natural como um combustível industrial, a expansão do uso doméstico do gás natural e o uso do gás natural como combustível veicular.

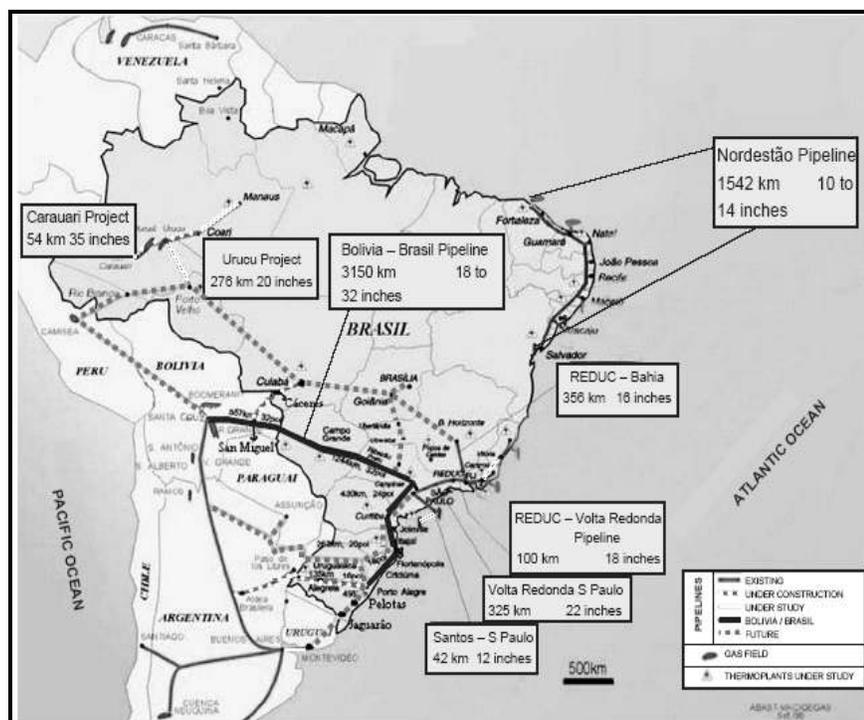


Figura 2. Integração Energética do Mercosul, Fernandes (2005).

A principal razão para a introdução do gás natural na matriz energética está relacionada com a excepcional reserva de gás natural disponível no Brasil e países vizinhos como a Bolívia e a Argentina, fato que fez possível a construção de 3150 Km de gasoduto entre a Bolívia e o Brasil no ano 2000. As reservas brasileiras agora somam um total de 200 bilhões de metros cúbicos (Petrobrás 2003), muitos dos quais se encontram nas profundezas do mar. Para tirar vantagem do gás da Argentina, a construção de vários gasodutos está sendo

planejada, os quais poderiam permitir a implementação de um ou mais programas conhecidos como Integração Energética do Mercosul (fig. 2). Por outro lado, também é considerada a construção de plantas termoelétricas como uma alternativa para os pesados investimentos que são feitos nas plantas hidroelétricas, devido a estas se encontrarem em lugares afastados dos centros urbanos o que num país do tamanho do Brasil implica em custos elevados, sendo este o principal problema neste assunto (Seshadri (1984)).

O crescimento da pressão internacional relacionada a questões méio-ambientais, também favorece a introdução do gás natural no setor industrial como um substituto para combustíveis tais como a lenha a qual é usada ainda nas regiões Norte e Nordeste do Brasil.

2.4. Gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono e é obtido a partir do gás natural, carvão, petróleo, biomassa e, também, a partir de descartes orgânicos. A disponibilidade e flexibilidade das fontes de gás de síntese são a chave para o uso presente e futuro do gás de síntese e para a separação dos seus componentes, hidrogênio e monóxido de carbono. Atualmente o gás de síntese é uma fonte importante de combustíveis limpos, de produtos químicos e, também, representa um combustível potencialmente importante para a produção de eletricidade. Apesar do enxofre e do nitrogênio estarem presentes em pequenas quantidades (partes por milhão) no gás de síntese, eles podem ser facilmente removidos.

O surgimento do gás de síntese ocorreu na primeira parte do século XX. O metano foi produzido pela hidrogenação do monóxido de carbono em 1902, seguida pela descoberta da síntese da amônia (NH_3) em 1910. A síntese de Fischer-Tropsch foi desenvolvida na década seguinte e logo veio a síntese do metanol e álcoois superiores. O gás de síntese é agora usado numa ampla variedade de rotas e é constituído de duas moléculas diatômicas aparentemente simples, mas que podem ser adsorvidas de diversas formas na superfície de um catalisador. Juntamente com o dióxido de carbono, elas geram um inesperado número de espécies complexas tanto em catalisadores homogêneos como heterogêneos.

Os principais usos comerciais do gás de síntese na década de noventa são mostrados na fig. 3. Os produtos químicos gerados, nessa mesma década, a partir do gás de síntese são mostrados na fig. 4. Seshadri (1984), apresentou, de

forma resumida, os combustíveis e químicos gerados a partir do gás de síntese nessa época. Comparando as duas décadas (80's e 90's) os autores observaram que não apareceram novos usos significativos do gás de síntese, mas têm sido grandes os incrementos no uso tradicional do gás de síntese.

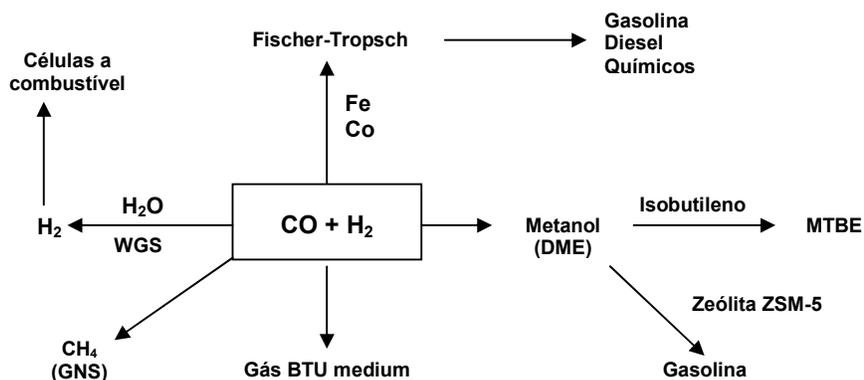


Figura 3. Principais usos comerciais do gás de síntese em 1994, Wender (1996).

Apesar do hidrogênio não se encontrar na lista dos principais produtos químicos produzidos nos Estados Unidos, o principal uso do gás de síntese encontra-se na sua manufatura, já que enormes quantidades de hidrogênio são consumidas na síntese de amônia. A demanda de hidrogênio continua a crescer por este constituir-se num produto gerador de combustíveis limpos e produtos químicos.

Por outro lado, foi verificado um aumento na manufatura de metanol para o uso na síntese de metil t-butil éter (MTBE), que é utilizado como aditivo de combustível reformulado para automóveis. Já a síntese de Fischer-Tropsch permanece como o terceiro grande consumidor de gás de síntese. A hidroformilação de olefinas a aldeídos e álcoois ocupa o quarto lugar na demanda de gás de síntese. Nesta reação, chamada de hidroformilação ou oxo síntese, uma grande variedade de olefinas reage com o gás de síntese, na presença de catalisadores de cobalto ou ródio para formar aldeídos e álcoois com um ou mais carbonos que a olefina inicial. A aplicabilidade desta síntese está na síntese de plásticos, produtos farmacêuticos e muitos outros produtos químicos. O uso direto do gás de síntese como combustível tem tido um rápido crescimento por ser um combustível limpo para a geração de eletricidade. A quantidade de gás de síntese empregada neste campo pode superar a quantidade empregada na síntese de Fischer-Tropsch em poucos anos.

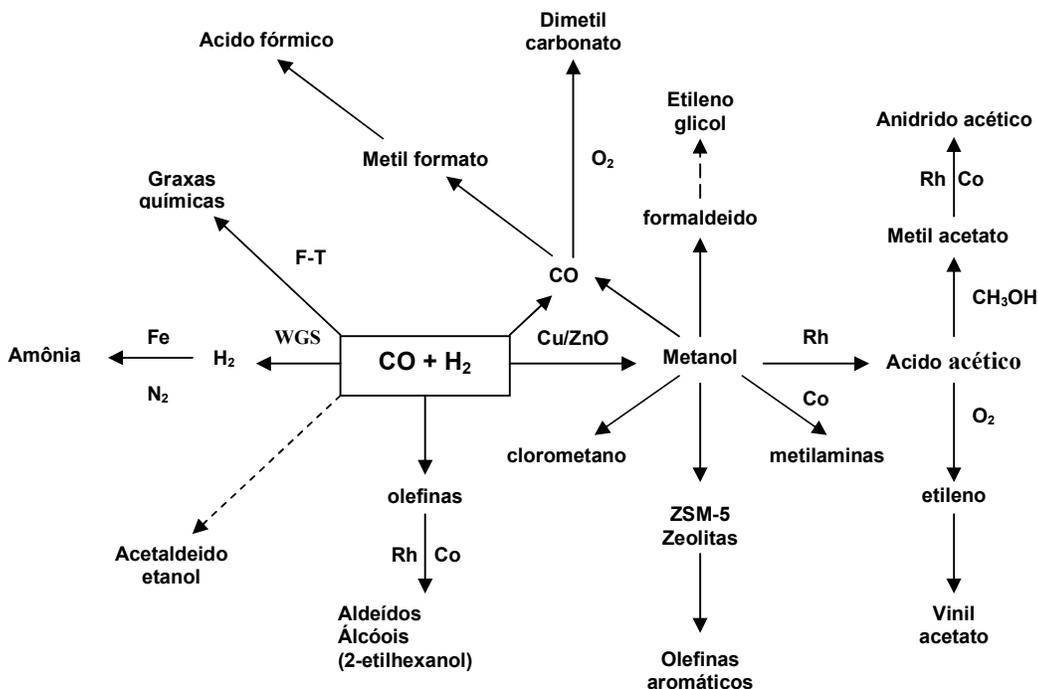


Figura 4. Químicos comerciais —, quase comerciais — — — e potencialmente comerciais² ---- gerados a partir do gás de síntese na década de noventa, Wender (1996).

A conversão direta de gás de síntese a etanol tem sido muito estudada. Uma síntese em dois passos via metanol (homologação do metanol) é a mais promissora e pode ser de interesse comercial. A conversão de metanol a olefinas e benzeno, tolueno e xileno (BTX), via tecnologia Móbil, também pode ser de interesse industrial nesta década.

O trabalho feito por Wender (1996) classifica as reações do gás de síntese em seis categorias. Estas abarcam o grande uso do gás de síntese e a importância comercial dos produtos. As categorias são listadas abaixo:

1. Gás de síntese como fonte de hidrogênio
2. Conversão direta do gás de síntese a combustíveis e químicos
3. A reação de hidroformilação
4. O processo metanol a gasolina e processos relacionados.
5. Metanol mais gás de síntese ou monóxido de carbono para a síntese de químicos
6. Outras reações

² Considerados potencialmente comerciais após a década de noventa

Um resumo dos combustíveis e produtos químicos obtidos a partir das reações do gás de síntese é dado no tabela 2.

Tabela 2. Combustíveis e produtos químicos produzidos a partir do gás de síntese, Wender (1996).

Síntese direta	Síntese indireta (via metanol)		Outras sínteses
Hidrogênio	Formaldeído	Combustível	<ul style="list-style-type: none"> • Olefinas ($H_2/CO:Co/Rh$) \Rightarrow aldeídos, álcoois • Isobutileno ($CH_3OH:H^+$) \Rightarrow MTBE • Acetileno (CO/Ni) \Rightarrow ácido acrílico • Olefinas (H^+/CO) \Rightarrow ácidos superiores • $RCOOH$ ($H_2/CO:RuO_2/HI$) \Rightarrow RCH_2COOH • Nitroaromáticos (CO/Pd) \Rightarrow isocianatos • Acido tereftálico (CH_3OH) \Rightarrow dimetil tereftalato
Metanol	Acido acético	Diesel	
Amônia	Acetato de metil	Etileno	
Monóxido de carbono	Anidrido acético	Propileno	
Gás médio BTU	Vinil acetato	BTX	
Metano	Formato de metil	Clorometano	
Álcoois superiores (C_1-C_6)	Etanol	Metilaminas	
Gasolina	Ácido fórmico	Metil glicolato	
Combustível diesel	Dimetil carbonato	Etileno glicol	
Isobutanol	Dimetil oxalato		
Isobutano	Gasolina		

2.4.1. Classificação das reações do gás de síntese

2.4.1.1. Manufatura do hidrogênio

O gás de síntese é uma das fontes principais de hidrogênio. Quando é tratado com água, na presença geralmente de um catalisador de níquel, o CO reage via reação de transferência água-gás (WGS³) que produz hidrogênio como segundo produto. A reação WGS é usada também para obter hidrogênio e monóxido de carbono na razão desejada para qualquer síntese em particular; por exemplo, uma razão $2H_2:1CO$ para a síntese de metanol e de Fischer-Tropsch e uma razão de $3H_2:1CO$ para a síntese de metano.

Aproximadamente 280 bilhões de metros cúbicos de hidrogênio são consumidos anualmente no mundo e aproximadamente 100 destes são usados a cada ano nos Estados Unidos. No mundo, a maior parte do hidrogênio é usada para a produção de amônia. Novos regulamentos meio-ambientais estão dirigidos para uma maior demanda de hidrogênio para gasolinas de melhor qualidade e para uma melhora do diesel. Outro campo onde o hidrogênio apresentou um crescimento na demanda foi na síntese de MTBE. As sínteses

³ Water-Gas-Shift

que precisam de hidrogênio como material básico para processos em grande escala são: amônia, manufatura do metanol, hidroformilação de olefinas e álcoois (reação oxo), hidrogenação para formar intermediários orgânicos (aminas, cicloexanos, álcoois alifáticos e gorduras naturais), redução do ferro, processamento do petróleo (hidrocraqueamento, hidrodealquilação, hidrodessulfurização, hidrodessulfurização e hidrogenação), Fischer-Tropsch, metanação, hidrogenação do carvão, hidrogenação de óleo pesado, etc. Estima-se que a demanda do hidrogênio venha a crescer ainda mais, em parte pelos regulamentos meio-ambientais que são os responsáveis pelo aumento de geração de combustíveis mais limpos.

A eletrólise da água para produzir hidrogênio é limitada a áreas onde a demanda de hidrogênio é baixa, considerando-se os custos elevados associados ao alto consumo elétrico. No entanto, quantidades significativas de hidrogênio são produzidas a partir da eletrólise da água, para a síntese de amônia, em poucos países com suficiente poder elétrico a partir de hidroelétricas. Os principais processos comerciais para a manufatura de hidrogênio a partir de energia fóssil são: reforma catalítica, oxidação de hidrocarbonetos e gaseificação do carvão. Pequenas quantidades de hidrogênio são produzidas pela reforma a vapor da nafta e pela oxidação parcial do petróleo.

2.4.1.2. Conversão direta do gás de síntese em combustíveis e químicos

Existem cinco principais usos diretos do gás de síntese para obter combustíveis e produtos químicos, ou seja:

- Síntese comercial de metanol
- Síntese comercial de Fischer-Tropsch e reações relacionadas
- Iso-síntese, não comercial
- Combustão direta para geração de calor e/ou eletricidade, comercial
- Metanação do gás de síntese a gás natural sintético (SNG⁴), com uma única planta nos Estados Unidos até 1996.

A síntese de metanol e a síntese de Fischer-Tropsch são os dois processos que demandam mais o gás de síntese para a produção de combustíveis e produtos químicos. As patentes originais de ambas as sínteses foram obtidas pela BASF na Alemanha no ano de 1913, (Anderson (1984) e Lee

⁴ Synthetic Natural Gas

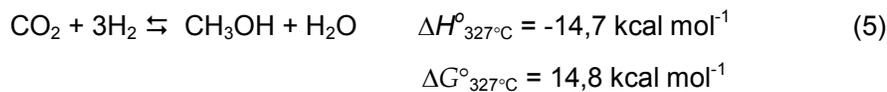
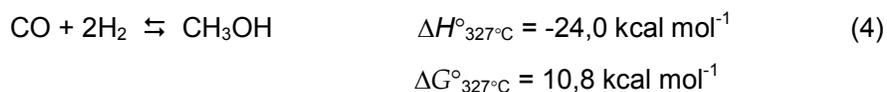
(1990)). As similaridades e diferenças entre as duas sínteses são listadas a seguir:

- ✓ Ambas sínteses são conduzidas essencialmente com razão H_2/CO : 2/1.
- ✓ A síntese de metanol é limitada pelo equilíbrio, a síntese de FT é limitada pela seletividade Anderson-Schulz-Flory e pela cinética.
- ✓ A síntese de metanol é comercialmente explorada com 99% de seletividade no produto; já a síntese de FT produz uma série de produtos (e, eventualmente, metanol).
- ✓ Catalisadores baseados em metais de transição são usados em ambas as sínteses. Os catalisadores para a síntese de metanol se encontram no lado direito da tabela periódica e não rompem a ligação carbono-oxigênio do monóxido de carbono. Os catalisadores para a síntese de FT se encontram no lado esquerdo da tabela periódica e procedem principalmente pelo rompimento (dissociação) da ligação carbono-oxigênio do monóxido de carbono.
- ✓ Na reação de FT quando é usado um catalisador de ferro, a cada grupo metileno formado ($-CH_2-$) na cadeia de carbono, forma-se água e dióxido de carbono dependendo do nível de promotor empregado no catalisador e da temperatura de operação. Com um catalisador de cobalto, mais água do que dióxido de carbono é formada.
- ✓ Metanol é a matéria prima para uma série de compostos químicos, muitas vezes compostos oxigenados.
- ✓ Uma grande variedade de produtos químicos também é produzida na síntese de FT mas, separações complexas e sofisticadas são necessárias para obtê-los.
- ✓ Metanol foi inicialmente produzido a partir do gás de síntese, sendo logo usado diretamente como um produto químico e como matéria prima para outros produtos químicos como o éter dimetílico (DME)⁵. Nas últimas duas décadas tornou-se importante como combustível.
- ✓ A síntese de FT começou como um processo para produzir combustíveis líquidos e nas últimas duas décadas a produção de produtos químicos a partir dela tem crescido.

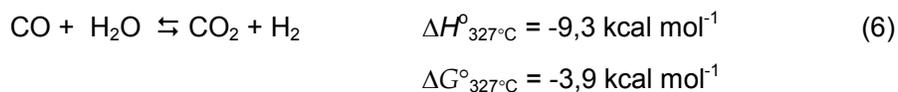
⁵ Dimethyl ether

2.5. Síntese de metanol

Segundo Geerts, no ano 1990, o consumo mundial de metanol era de 24 milhões de toneladas por ano e ainda estava crescendo. O metanol é um dos dez produtos químicos orgânicos mais importantes manufaturados no mundo. Este álcool é um combustível por si próprio e é usado na manufatura de outros combustíveis. Quase todo o metanol é produzido a partir do gás de síntese que apresenta de 2 a 8% em volume de CO₂ (H₂/CO/CO₂) e que vem da reforma a vapor do gás natural. As razões H₂/CO/CO₂ dependem da fonte do gás natural. Metanol é cataliticamente sintetizado a partir das seguintes reações:



A reação de transferência água-gás (WGS) acontece simultaneamente com a síntese do metanol.



A síntese do metanol a partir do gás de síntese é um dos processos industriais tecnicamente mais desenvolvidos. Embora uma grande quantidade de informação desta síntese tenha sido publicada sobre sua química, o mecanismo da síntese do metanol a partir do gás de síntese apresenta muitas controvérsias.

A BASF obteve, em 1923, a patente para a síntese de metanol e construiu uma planta que usava um catalisador baseado em óxido de zinco/cromo. Este processo ocorria a alta temperatura (350-400°C) porque a atividade catalítica era baixa. Além disso, operava a altas pressões (25-35 MPa) pois a baixa conversão do gás de síntese resultava da limitação do equilíbrio termodinâmico, pouco favorável a altas temperaturas. Já nessa época se sabia da existência do cobre como ativo nesta reação, mas infelizmente o mesmo era susceptível ao envenenamento, mas o catalisador baseado em zinco e cromo juntos apresentava uma maior tolerância ao envenenamento por compostos sulfurados.

Em 1966 a ICI introduziu um catalisador baseado em cobre e zinco muito mais ativo (Davies (1996)) para a síntese de metanol tendo como fonte de gás de síntese a reforma a vapor do metano e da nafta. O catalisador de óxido de cobre-zinco pode ser permanentemente desativado a altas temperaturas, logo se torna necessário um controle melhor da temperatura. Apesar disso, pequenas quantidades de metano, dimetil éter e traços de álcoois superiores aparecem entre os produtos.

A ICI atualmente produz metanol a baixa pressão (<10MPa) e a baixa temperatura (220-270°C) sobre um catalisador baseado em Cu/ZnO/Al₂O₃. Este processo de metanol, baseado no catalisador Cu/ZnO, foi colocado em operação pela Lurgi em 1971; a Haldor Topsoe e a BASF também fazem a síntese de metanol a baixa pressão usando um sistema catalítico Cu/ZnO/M₂O₃ (M é Al ou Cr). A diferença básica entre os processos ICI e Lurgi é o tipo de reator utilizado tendo a Lurgi empregado um reator multi-tubular e a ICI um reator multi-“quenches”.

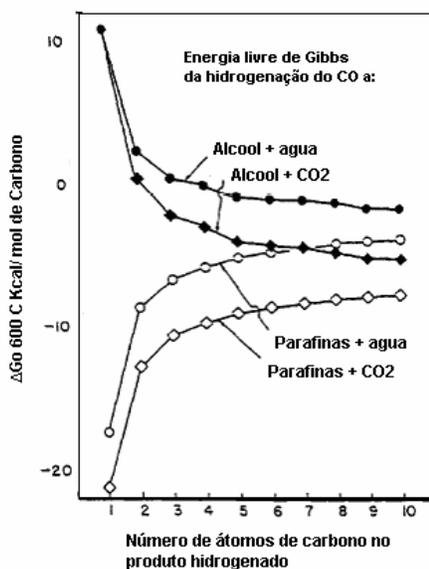
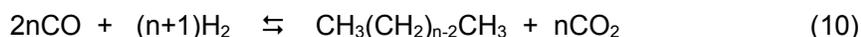
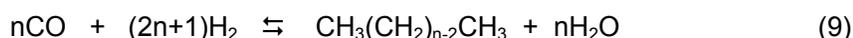
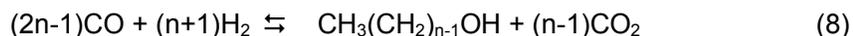
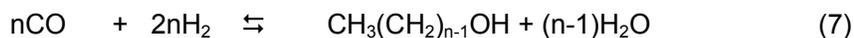


Figura 6. Energia livre de Gibbs na hidrogenação do monóxido de carbono, Wender (1996).

A síntese moderna de metanol é muito seletiva; mais de 99,5% de conversão a metanol é obtida. Esta alta seletividade é uma proeza devido ao fato do metanol ser o produto menos favorecido termodinamicamente, já que outros compostos são formados com menor energia livre. A fig. 6 mostra a variação da energia livre padrão de Gibbs a 327°C em kcal mol⁻¹ como função do comprimento da cadeia, Wender e Klier (1989).



Da fig. 6 pode-se observar que, para cadeias longas, álcool e água são formados, com a equação (7) tendendo a ter a mesma energia livre padrão que a equação (9) que forma parafinas e água. Da mesma forma, para cadeias longas álcool e CO_2 formados na equação (8) têm a mesma energia livre padrão que a equação (10) que forma parafinas e CO_2 . Por outro lado, a diferença para obter água ou CO_2 como sub-produto é dada pela energia livre padrão da reação WGS.

Para cadeias curtas, a energia livre de formação dos álcoois e hidrocarbonetos a partir do CO/H_2 diverge, sendo os hidrocarbonetos significativamente mais favoráveis de se formarem. A termodinâmica favorece muito a produção de metano e CO_2 e desfavorece a produção de metanol. Devido à contração de volume, segundo as equações (4) e (5), a síntese de metanol é termodinamicamente conduzida a uma energia livre positiva pela alta pressão, mas o catalisador pode evitar cineticamente a formação de todos os produtos termodinamicamente mais favorecidos, como os hidrocarbonetos.

2.5.1. Desenvolvimento na tecnologia de síntese de metanol

Existem muitas plantas para a síntese de metanol no mundo. As unidades mais modernas para a síntese de metanol são construídas isoladamente para permitir a incorporação de melhorias na tecnologia. Por outro lado, novas rotas de síntese de metanol estão sendo estudados mas precisam mostrar consideráveis vantagens para serem consideradas comerciais. As pesquisas que tem atraído mais a atenção dos pesquisadores estão relacionadas com os aspectos mecanísticos desta síntese.

A conversão do gás de síntese em metanol é limitada por considerações termodinâmicas a aproximadamente 25%. Uma alta conversão do gás de síntese pode ser atingida operando a baixas temperaturas, aumentando assim o nível de produção de metanol. O equilíbrio do metanol como função da temperatura e pressão é mostrado na fig. 7. Esforços têm sido feitos para manter a temperatura de operação o mais baixa possível. Muitos sistemas catalíticos têm sido

operados a baixas temperaturas, mas estes são desativados pela presença de CO₂ em baixos níveis de concentração (<<100 ppm). A limitação termodinâmica na síntese de metanol pode ser superada pela mudança do equilíbrio através da remoção do metanol durante a reação atingindo assim altas conversões.

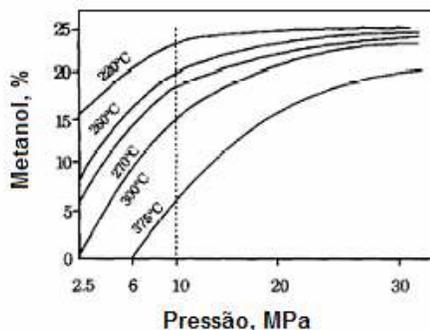


Figura 7. Equilíbrio do metanol como função da temperatura e pressão, Wender (1996).

2.5.2. Metanol e dimetil éter a partir do gás de síntese

A remoção física do metanol é um caminho para superar a limitação termodinâmica na síntese de metanol. Outra rota interessante e promissora é converter o metanol em uma espécie química cuja remoção afete as condições de equilíbrio. Baseado nesta segunda opção, uma alternativa seria a desidratação do metanol a éter dimetílico (DME) na presença de um catalisador ácido adicionado como a γ -Al₂O₃. A síntese direta do gás de síntese a DME com o uso de um catalisador bifuncional tem sido investigada por muitas companhias (Móbil Oil (1975) e Haldor Topsoe (1985)). A síntese de DME num reator simples está baseada na combinação de uma reação limitada pelo equilíbrio (síntese de metanol) e uma reação não limitada pelo equilíbrio (desidratação de metanol sobre um catalisador ácido), Lee (1992). As reações envolvidas são a síntese de metanol e a desidratação do metanol além da reação WGS.



Aqui o produto de cada reação é o reagente da seguinte reação. O hidrogênio formado na reação (13) é o reagente para a síntese de metanol. Isto

permite altas conversões do gás de síntese na reação global. A combinação destas reações resulta num efeito sinérgico que facilita a limitação termodinâmica da síntese de metanol. A fig. 8 apresenta as vantagens de combinar a síntese de metanol e DME.

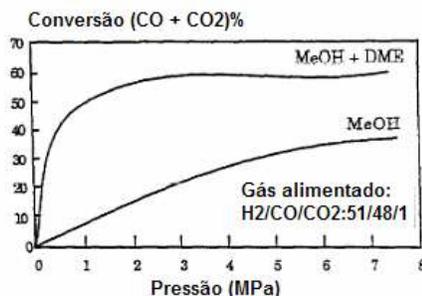


Figura 8. Conversão de equilíbrio do gás de síntese versus a pressão a 240°C, Wender (1996).

Esta síntese combinada ainda está sendo estudada. Trabalhos que pretendem explicar os efeitos das variáveis do processo tais como temperatura, pressão e composição do gás de alimentação além da atividade e estabilidade do sistema catalítico híbrido estão sendo desenvolvidos. Ainda resta muito por conhecer e descobrir nesta síntese.

2.6. Síntese de metanol a hidrocarbonetos

A tecnologia de conversão do metanol a hidrocarbonetos foi inicialmente considerada poderosa para converter carvão em gasolina de alta octanagem. Este conceito tem sido expandido, não somente com respeito a formação de outros combustíveis mas também de produtos químicos. Metanol é feito a partir do gás de síntese formado pela reforma a vapor do gás natural ou gasificação do carvão. O metanol é depois convertido numa mistura de metanol, dimetil éter e água em equilíbrio a qual pode depois ser convertida cataliticamente a gasolina ou olefinas, dependendo do catalisador e/ou das condições de operação do processo. A reação comercial de conversão do metanol acontece a 400°C de temperatura e uma pressão parcial de metanol elevada e usa como catalisador ZSM-5. Como as olefinas são os intermediários na conversão do metanol à gasolina, muitas tentativas foram feitas para obter olefinas leves a partir do metanol, não somente sobre zeólitas de poro médio, mas também de poro pequeno e grande além de peneiras moleculares do tipo SAPO. Por ajuste das condições de reação (como temperatura, 500°C) assim como aplicando um outro

catalisador, pode-se aumentar drasticamente o rendimento a olefinas. Esta descoberta levou ao desenvolvimento do processo chamado de “Metanol para Olefinas” (MTO) que gera muito propeno e butenos, com gasolina de alta octanagem como subproduto.

Pode-se avançar um passo e converter as olefinas num espectro de produtos através de outro processo baseado no ZSM-5 conhecido como “Mobil para Gasolinas e Processos Destilados” (MOGD⁶), originalmente desenvolvido como um processo que trabalha acoplado com o processo MTO. Neste processo, a ZSM-5 oligomeriza olefinas leves, oriundas dos produtos da refinaria ou do MTO, em olefinas de alto peso molecular na faixa da gasolina, destilados e lubrificantes, fig. 10.

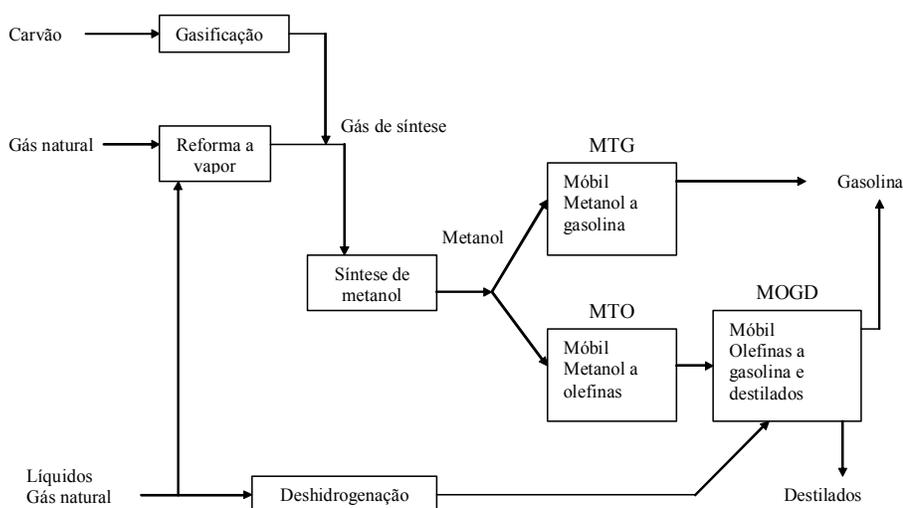


Figura 10. Gasolina e produtos destilados via metanol e tecnologia Mobil ZSM-5, Wender (1996).

A descoberta da reação MTG aconteceu por acidente. Um grupo da Mobil estava tratando de converter metanol em compostos contendo oxigênio sobre um catalisador ZSM-5, mas encontraram hidrocarbonetos não desejados.

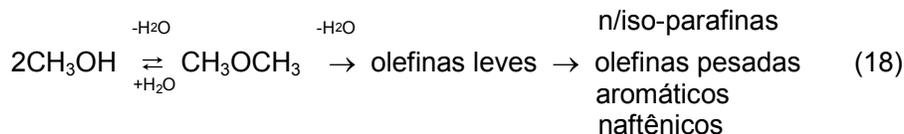
A evolução da tecnologia “Metanol para Hidrocarbonetos” (MTHC⁷), a partir desta descoberta até a sua realização sobre uma escala de demonstração e comercial, tem sido acompanhada por uma extensa pesquisa relacionada à questão básica do mecanismo da formação da ligação inicial C-C (Rofer-DePoorter (1981), Meisel (1988)).

⁶ Móbil-to-Gasoline and Destillate Process

⁷ Methanol-to-Hydrocarbons

2.6.1. A química da síntese do metanol a hidrocarbonetos:

Os principais passos na reação do metanol a hidrocarbonetos podem ser resumidos como segue:



Metanol é primeiramente desidratado a dimetil éter (DME). A mistura em equilíbrio formada pelo metanol, dimetil éter e água é convertida a olefinas leves. Nesta última etapa do esquema, as olefinas leves reagem para formar parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas pesadas por transferência de hidrogênio, alquilação e policondensação, fig. 11.

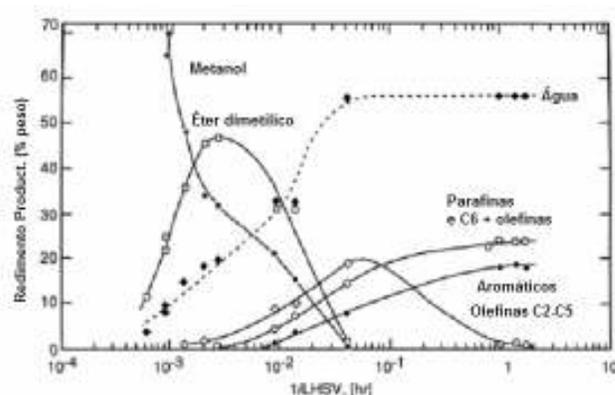


Figura 11. Rota da reação de metanol a hidrocarbonetos, Stöcker (1999).

Existe um consenso de que o intermediário na desidratação do metanol a éter dimetilico (passo 1 na equação 18), sobre o catalisador ácido, é uma espécie metoxil superficial protonada que está sujeita a um ataque nucleofílico pelo metanol (Chang (1988)). A conversão das olefinas leves a parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas pesadas (passo 3 na equação 18) a qual procede via mecanismo carbenium clássico com transferência de hidrogênio simultâneo, é bem conhecida a partir da química dos hidrocarbonetos em meio ácido, Marchi (1992). Já o segundo passo na equação (18) que representa a formação inicial da ligação C-C a partir dos reagentes C₁ tem sido o tema de extensivas discussões através dos anos.

2.7. Síntese direta de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese

A síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese sobre um catalisador híbrido é conhecida há algum tempo. Últimamente tem chamado a atenção, devido à diminuição das reservas de petróleo e à necessidade de produzir combustíveis limpos empregando as grandes reservas de gás natural atualmente disponíveis no mundo. Os trabalhos publicados desde 1978 não tem sido muito inovadores no que diz respeito a materiais usados e condições da reação. Os trabalhos recentes tem se centrado na obtenção de hidrocarbonetos, principalmente C₃ e C₄ que constituem o GLP (gás liquefeito de petróleo), a partir do gás de síntese sobre um catalisador híbrido formado por um catalisador de síntese de metanol e uma zeólita. Esta mistura gasosa, (GLP), formada por propano e butano, tem características ambientalmente benignas e tem sido amplamente usada como combustível limpo. A síntese direta de GLP a partir do gás de síntese é uma importante escolha para converter o gás natural em produtos de maior valor agregado. Como foi mencionado acima, a síntese de GLP tem sido feita sobre catalisadores híbridos baseados num catalisador de síntese de metanol e uma zeólita. O uso de zeólitas está orientado à transformação do metanol em éter dimetílico (DME) e hidrocarbonetos principalmente parafinas, olefinas e alguns hidrocarbonetos aromáticos. A síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese envolve as seguintes reações:



Reação total:



(n=1,2,...,6, para o GLP, n=3 ou 4)

Como é conhecido, a síntese de metanol a partir do gás de síntese não é favorecida pelo equilíbrio termodinâmico na reação (20). Para atingir conversões aceitáveis de CO, os reatores comerciais para a síntese de metanol são usualmente operados a altas pressões e baixas temperaturas (não maiores que 300°C). Devido a que a formação do éter dimetílico (DME), hidrocarbonetos e

CO₂ nas reações (21), (22) e (23) é favorecida pelo equilíbrio termodinâmico, o rendimento no equilíbrio de hidrocarbonetos na reação (24) é muito maior que o rendimento no equilíbrio do metanol na reação (20) nas mesmas condições. Os hidrocarbonetos na reação (22) podem ser parafinas, olefinas e aromáticos. Dessa forma a reação (22) representa também as reações envolvidas para a formação de hidrocarbonetos C₁-C₆ os quais poderiam ser termodinamicamente favorecidos. Como se pode ver na fig. 12, quando o iso-butano é sintetizado a partir do gás de síntese com razão H₂/CO de 2 segundo a reação (25), a conversão de equilíbrio do CO é cerca de 100% a 350°C.



A transformação de metanol em DME e hidrocarbonetos, então, vence a limitação termodinâmica inerente à síntese de metanol. Nesse caso a síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese pode ser conduzida a baixa pressão e alta temperatura.

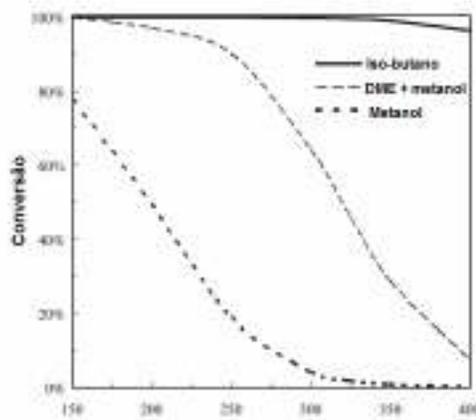


Figura 12. Conversão de equilíbrio do CO para diferentes produtos como função da temperatura; pressão 2,1 MPa, gás de síntese: H₂/CO = 2/1, Asami (2004).

2.7.1. Síntese de hidrocarbonetos usando leitos separados

Provavelmente Asami (2004) é um dos poucos pesquisadores que estudou a síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese em dois leitos separados usando dois reatores em série. Usando um catalisador de síntese de metanol baseado em Cu-Zn e a zeólita USY (Y ultra estável) encontrou como principal produto em temperaturas abaixo de 275°C, o DME. A conversão diminuiu com o aumento da temperatura na faixa de 250-350°C. Metanol não foi encontrado nos produtos finais e na temperatura acima de 300°C, hidrocarbonetos

predominaram como produtos da reação comprovando que o metanol formado a partir do gás de síntese no primeiro reator foi transformado em DME e hidrocarbonetos sobre a zeólita no segundo. A maior conclusão obtida a partir desta experiência foi a de que o DME é transformado em hidrocarbonetos pela zeólita acima dos 300°C. O rendimento em metanol foi baixo por causa da limitação termodinâmica a essa temperatura porém, a síntese em dois leitos não seria eficiente para produzir hidrocarbonetos a partir do gás de síntese.

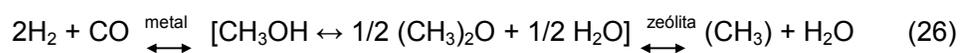
2.7.2. Síntese de hidrocarbonetos sobre catalisadores híbridos

Por definição um catalisador híbrido é uma mistura de dois ou mais componentes nos quais acontece uma ou mais de uma etapa de reação. A síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese via metanol precisa de um componente ou sistema que se encarregue da síntese do metanol e de um outro que transforme este metanol em hidrocarbonetos. Entre os diversos trabalhos publicados desde a década de 70 até hoje, os sistemas híbridos tem consistido principalmente da “mistura física” do catalisador de síntese de metanol, com diversas fases ativas como paládio, cromo e zircônio, e mais recentemente cobre, com diversas zeólitas. Os diversos resultados obtidos pelos pesquisadores que trabalharam nesta síntese foram organizados e apresentados a seguir.

2.7.2.1. Influência do catalisador de síntese de metanol

Chang (1979) estudou a influência de diversos catalisadores hidrogenantes, ou como ele os chama “catalisadores com função redutora do CO”, no sistema híbrido na síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Entre os diversos sistemas o ferro, a zircônia (ZrO_2) e a mistura zinco-cromo foram empregados com e sem zeólita (ZSM-5 e H-mordenita) na síntese direta de hidrocarbonetos. A impregnação foi o método empregado para preparar os catalisadores híbridos. O catalisador de ferro sem a zeólita favoreceu a formação de oxigenados e hidrocarbonetos com uma percentagem importante de metano. Quando impregnado na zeólita ZSM-5, frações ricas em C_4^+ principalmente isobuteno foram formadas. Zircônia pura produziu grandes quantidades de metano, metanol, éter dimetílico e hidrocarbonetos C_{11}^+ , além de aromáticos. A presença da zeólita (H-mordenita) mudou a distribuição dos produtos, aumentando a produção de metano e aromáticos e diminuindo os

oxigenados. Com ZSM-5, o metano, as olefinas e os oxigenados praticamente não foram observados. A fração C_5^+ foi favorecida e os aromáticos se encontraram na faixa de C_6-C_{10} . O sistema Zn-Cr na ausência de zeólita converteu o gás de síntese numa mistura importante de metano, metanol e éter dimetílico. O efeito da zeólita foi duplicar a conversão e reduzir drasticamente a formação de metano, de olefinas e oxigenados e formar aromáticos com pontos de ebulição na faixa da gasolina. A presença de metanol e éter dimetílico nas experiências sem zeólita demonstrou que estes são os intermediários na síntese de hidrocarbonetos e que a zeólita fornece um mecanismo para superar a limitação do equilíbrio. O esquema de reação proposto foi o seguinte:



É importante perceber que o catalisador baseado em ferro sem a presença da zeólita não produz metanol nem éter dimetílico e sim metano, produto termodinamicamente mais estável. O autor sugere que o metano ou estaria mais fortemente ligado sobre a superfície do ferro ou ele teria um mecanismo de formação diferente.

Catalisadores híbridos formados pela mistura física de um catalisador de síntese de metanol (Cu-Zn BASF-S3-85 e Zn-Cr BASF-K6-10) e a zeólita Y desaluminizada (DAY, $SiO_2/Al_2O_3=11$) foram avaliados na síntese direta de hidrocarbonetos a partir da mistura H_2/CO_2 por Fujimoto (1987). Como é mostrado na tabela 3, o sistema baseado em Zn-Cr, o qual tem sido empregado para síntese de metanol a alta temperatura, teve um rendimento em hidrocarbonetos quase três vezes maior que o catalisador híbrido baseado em Cu-Zn mas, uma grande quantidade de metano foi formado diminuindo a seletividade em hidrocarbonetos C_2-C_5 a menos de 50%. A distribuição de hidrocarbonetos sobre os sistemas híbridos deveria ser dependente da zeólita empregada, no entanto, o catalisador baseado em Zn-Cr fornece uma quantidade maior de metano que o Cu-Zn apesar de usar a mesma zeólita. Isto pode ser atribuído ao fato do metano ser formado diretamente a partir do CO_2 ou do CO sobre o catalisador baseado em Zn-Cr.

Tabela 3. Resultados da hidrogenação do CO₂ sobre catalisadores híbridos, Chang (1979).

Catalizador	Cu-Zn/DAY	Zn-Cr/DAY
CO ₂ conv. (%)	17	20,4
Rendimento (c-peso%)		
HC	4,1	11,2
CO	11,8	8,2
Distribuição de HC (C-peso%)		
CH ₄	4,6	53,5
C ₂ H ₆	24,5	22,6
C ₃ H ₈	35,1	13,8
C ₄ H ₁₀	29,9	9,5
C ₅ H ₁₂	6,1	0,7
C ₆ H ₁₄	0	0
Seletividade para C ₂ -C ₅ (%)	95,4	46,5

Condições de reação: T = 320°C, p = 21 atm, W/F = 20 g.h/mol, H₂/CO₂ = 2/1 razão molar.

Asami (2004), estudou a influência dos catalisadores de síntese de metanol baseados em Cu-Zn, Pd/SiO₂(A), Pd/SiO₂(B) e Zn-Cr suportados na zeólita H-Beta, na síntese direta de hidrocarbonetos. O paládio foi impregnado em dois tipos de sílicas diferentes A e B. O catalisador híbrido foi uma mistura física entre estes sistemas e a zeólita na razão mássica de 1:1. Os rendimentos em hidrocarbonetos foram diferentes nos sistemas estudados devido a influência do catalisador de síntese de metanol, tabela 4. O sistema baseado em Cu-Zn apresentou o maior rendimento em hidrocarbonetos. O catalisador Pd/SiO₂(A) mostrou-se o sistema com mais baixa atividade e seletividade em C₃-C₄.

Tabela 4. Resultados da síntese de hidrocarbonetos com diferentes catalisadores de síntese de metanol, Asami (2004)

Catalisador	Cu-Zn	Pd/SiO ₂ (A)	Pd/SiO ₂ (B)	Zn-Cr
W/F (gcat h/mol)	4,5	9	9	9
Rendimento Produtos				
HC	28,9	5,6	24,6	17,4
CO ₂	26,6	1	20,1	15,8
DME	1,8	0	0	0
Distribuição de HC (%)				
C ₁	4,5	13,8	2,8	6,7
C ₂	2,9	25,2	11	7,1
C ₃	19,3	31,2	33	19,6
C ₄	48,5	24,8	36,8	44
C ₅	12,5	5	12,6	14,1
C ₆	5,8	0	3,8	7,4
C ₇ ⁺	6,1	0	0,2	0,7
C ₃ +C ₄	67,8	56	69,9	64

T = 350°C, H₂/CO=2 (razão molar)

Outro autor que estudou os sistemas Zn-Cr e Pd ambos suportados sobre sílica foi Comelli (1993). O primeiro preparado pela mistura física entre o

componente n-Cr e a sílica e o segundo por impregnação de diferentes teores de Pd (4 e 7,5%) sobre a sílica. Conversões maiores foram observadas com o sistema baseado em Zn-Cr. Por outro lado, entre os sistemas baseados em paládio, o sistema com maior teor em paládio mostrou-se mais ativo. Estes últimos sistemas foram mais seletivos em hidrocarbonetos que o primeiro com uma alta produção de metano e teores em CO₂ cerca de duas vezes menores, tabela 5. A presença de traços de metanol e a ausência do éter dimetílico nos produtos da reação para ambos sistemas permitiram concluir que a conversão destes precursores (metanol e DME) em hidrocarbonetos acontece rapidamente. Isto também indicaria que a síntese de metanol é o passo limitante do processo global.

Tabela 5. Seletividade em hidrocarbonetos e CO₂ e distribuição dos hidrocarbonetos com diferentes catalisadores, Comelli (1993).

Catalisador	Zn-Cr+SA 1:2	Pd/SA 4%	ZnCr+SA 1:1	Pd/SA 7,5%
S _{HC}	53,7	68,9 ^a	51,7	72,8 ^a
S _{CO2}	46,1	30,9	48	27
C ₁	29,9	35	24,8	64,9
C ₂	22,5	16,3	20,6	10,5
C ₃	17,8	21,3	17	11,8
C ₄	20,2	17,2	22,3	7,6
C ₅	7,9	9,6	12,7	4,6
Aromáticos	1,7	0,6	2,6	0,6

SA, sílica-alumina
T = 410°C, (a) T = 415°C
W/F = 190 gh mol⁻¹

Um estudo onde se mistura os dois catalisadores de síntese de metanol acima mencionados foi feito por Li (2007). O sistema Pd-Zn-Cr foi preparado baseado no trabalho de Fujimoto (2006) onde o paládio foi impregnado sobre o catalisador comercial Cr/ZnO. A zeólita utilizada foi a zeólita Beta, pura e modificada por troca iônica também com paládio (Pd-β). Foram avaliados os sistemas Pd-β, Pd-Zn-Cr e Pd-Zn-Cr/Pd-β, tabela 6. Os dois primeiros mostraram baixas atividades catalíticas na síntese de GLP a partir do gás de síntese. Conversões de 4,4 e 2,4%, respectivamente, foram observadas nestes dois sistemas. Metanol foi o produto principal do segundo sistema enquanto hidrocarbonetos foram formados no primeiro. Mais de 60 e 97% em metano e etano, respectivamente, foram formados no sistema Pd-Zn-Cr.

O catalisador híbrido Pd-Zn-Cr/Pd-β mostrou o melhor desempenho na conversão de CO (aprox. 29,3%) com seletividade em hidrocarbonetos ((C₃+C₄)/hidrocarbonetos) de 79,2%, a qual é bem maior do que para os outros

dois sistemas estudados. Por outro lado, metano e etano foram os produtos menos favorecidos neste processo, aproximadamente 10,5%. Estes resultados confirmaram o efeito sinérgico entre os componentes Pd-Zn-Cr e Pd-β. O primeiro mostrou-se ser um bom catalisador de síntese de metanol e o segundo exibiu excelentes propriedades desidratantes.

Tabela 6. Desempenho dos diferentes sistemas catalíticos na síntese direta de GLP a partir do gás de síntese, Li (2007).

Catalisador	Pd-β	Pd-ZnCr	Pd-ZnCr/Pd-β
Conversão de CO (% molar)	4,4	2,4	29,3
Rendimento dos produtos (%C mol)			
CO ₂	0,9	0,3	15,1
CH ₃ OH	0	1,9	0
CH ₃ OCH ₃	0	0,1	0
Hidrocarbonetos	3,5	0,1	14,2
Distribuição de hidrocarbonetos (% peso)			
C ₁	39,4	75,4	2,8
C ₂	21,4	21,7	7,7
C ₃	26,3	2,9	34,3
C ₄	11,4	0	44,9
C ₅	1,5	0	8,5
C ₆ ⁺	0	0	1,8
(C ₃ +C ₄)/hidrocarbonetos (% peso)	37,7	2,9	79,2

T = 350°C, p = 5,1 MPa, W/F = 1,9 g.h.mol⁻¹, H₂/CO/Ar=54/27/19, massa de catalisador = 0,2 g.

A influência do teor de paládio no sistema acima mencionado também foi estudada pelo autor. Comparou-se sistemas com uma carga de 0,5% em paládio e outro livre de paládio na síntese de GLP, encontrando-se que o segundo sistema mostrou uma baixa atividade devido a que o Cr-Zn apresenta baixa atividade para a síntese de metanol. A adição de paládio melhorou a atividade, mas mantém a seletividade em GLP quase constante. Notou-se também que pequenas quantidades de olefinas sobre o catalisador livre de paládio foram formadas ao contrário do catalisador baseado em paládio.

Previamente a este trabalho, Li (2005) também estudou a influência dos catalisadores de síntese de metanol Cu-Zn e Pd-Ca/SiO₂ ambos suportados sobre as zeólitas USY e Beta com razões 1/1 e 2/1, respectivamente, sobre a estabilidade do catalisador híbrido na síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Encontraram que o primeiro foi mais ativo no início da reação, a 335°C e 2,1 MPa, com uma seletividade em torno 75% para GLP, mas a conversão em CO diminui até 40% após 52 horas de corrida. O sistema (Pd-Ca/SiO₂)/zeólita-β, teve quase a mesma seletividade para GLP mas uma conversão de CO muito maior que o anterior. Além disso, observou-se que a

atividade deste último catalisador diminuiu mais lentamente devido a que o componente de síntese de metanol Pd-Ca/SiO₂ é mais estável a altas temperaturas e altas pressões parciais de CO₂ e H₂O. Por outro lado, a reação com a zeólita Beta é termodinamicamente mais estável que com a zeólita Y.

2.7.2.2. Influência do tipo de zeólita

O tipo de zeólita empregada foi um dos assuntos mais tratados nos trabalhos feitos sobre a síntese direta de hidrocarbonetos. As características mais estudadas foram o tamanho do poro, a acidez e a adição de um promotor à zeólita.

Fujimoto (1984) estudou o efeito do tipo de zeólita empregando H-ZSM-5, H-Y e H-Mordenita tendo como catalisador de síntese de metanol o sistema Pd/SiO₂. A zeólita no catalisador híbrido transforma o metanol em DME e posteriormente em hidrocarbonetos, logo metanol e DME são quase eliminados quando uma zeólita é adicionada ao catalisador de síntese de metanol. Entre as zeólitas estudadas, Fujimoto encontrou a H-ZSM-5 como a mais efetiva, sendo que a H-Y teve um comportamento totalmente oposto. A conversão do gás de síntese sobre catalisadores híbridos é caracterizada também pela formação de CO₂ que é atribuída à reação de "shift".

O mais importante a ser considerado aqui é que a distribuição dos produtos foi significativamente afetada pelo componente zeolítico. No caso do sistema baseado em H-ZSM-5, os principais produtos foram parafinas alifáticas com 2 e 3 átomos de carbono e metil benzeno com 3 a 5 grupos metila. Sobre o catalisador baseado em H-mordenita, hidrocarbonetos aromáticos C₁₁ e C₁₂ foram formados junto com parafinas C₁, C₂ e C₃. Parafinas alifáticas com 2 a 5 átomos de carbono foram seletivamente formadas sobre o sistema baseado em H-Y.

Continuando com o estudo da síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, Fujimoto (1985) usando um catalisador de síntese de metanol baseado em Pd/SiO₂ mostrou mais uma vez que não somente o rendimento, mas também a distribuição dos produtos foi fortemente afetada pelo tipo de zeólita empregado no catalisador híbrido. Neste trabalho, o autor trabalhou com as zeólitas H-mordenita, H-ZSM-5, AW-500 (tipo A), H-Y, DAY (com alto teor de sílica) e S-DAY (DAY tratada temicamente) cujas principais propriedades estão listadas na tabela 7.

Tabela 7. Propriedades físicas das zeólitas empregadas no catalisador híbrido Fujimoto (1985).

Zeólita	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (razão molar)	Acidez (meq/g)	Tamanho do poro Å
H-M	14,6	1,74	6,9
H-ZSM-5	50,2	3,74	6,0
AW-500	10	-	4,0
H-Y	4,8	4,63	13,0
DAY	7,6	4,22	13,0
S-DAY	7,6	2,26	13,0

Observou-se uma diferença na produção de hidrocarbonetos influenciada pelo uso das diferentes zeólitas. Oxigenados não foram encontrados entre os produtos, tabela 8. Os sistemas baseados em H-ZSM-5 e H-mordenita favoreceram a formação de aromáticos assim como hidrocarbonetos alifáticos formando principalmente parafinas de C₁ a C₃. Já os catalisadores contendo zeólitas tipo-Y ou AW-500 formaram poucos aromáticos, mas a formação de parafinas com 1 a 4 átomos de carbono foi favorecida. As zeólitas do tipo-Y favoreceram a formação de parafinas C₂-C₄, mas os produtos a partir da zeólita AW-500 foram principalmente parafinas C₁-C₃. A formação de parafinas alifáticas no sistema baseado em AW-500 seria devido ao menor tamanho de poro desta zeólita que não permite a formação de aromáticos nem de iso-buteno, fig. 13.

Tabela 8. Rendimento dos catalisadores híbridos com catalisador de síntese de metanol Pd/SiO₂, (% base CO alimentado), Fujimoto (1985).

Zeólita	H-M	H-ZSM-5	AW-500	H-Y	DAY	S-DAY
HC	8	10,8	7,3	6,5	14,6	12,7
Oxigenados	0	0	0	0	0	0
CO ₂	3,3	5,6	3,4	2,7	5,9	10

Razão Pd/SiO₂:zeólita = 1:1, T = 623 K, p = 2,06 MPa,
H₂/CO = 2/1 (razão molar), W/F = 10 g. cat h/mol.

Asami (2004), também estudou a influência das zeólitas USY, Beta, ZSM-5 e Mordenita no catalisador híbrido com o sistema Cu-Zn como catalisador de síntese de metanol. O autor comprovou o que de fato já tinha sido demonstrado pelos outros autores isto é, a atividade e seletividade do catalisador foram marcadamente afetadas pela zeólita empregada. Para começar, o maior rendimento em hidrocarbonetos foi encontrado no catalisador híbrido baseado na zeólita ZSM-5, tabela 9. Catalisadores contendo as zeólitas USY e Beta exibiram alta seletividade em hidrocarbonetos C₃ e C₄.

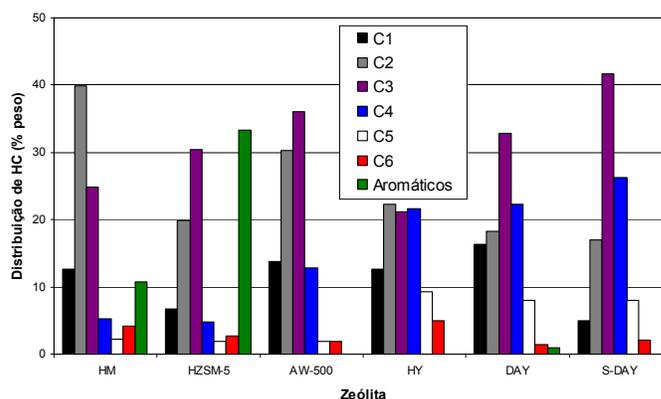


Figura 13. Influência do tipo de zeólita no catalisador híbrido baseado em Pd/SiO₂ na hidrogenação do CO, Fujimoto (1985).

A mordenita apresentou uma alta seletividade em etano e a ZSM-5 em propano, fig. 14. A alta atividade encontrada no catalisador baseado na zeólita USY foi atribuída a sua forte acidez, essencial para a formação de hidrocarbonetos e ao seu maior tamanho de poros que facilita a difusão dos produtos. A zeólita no catalisador híbrido tem uma papel importante na distribuição dos produtos e a USY foi a mais apropriada para a síntese de GLP a partir do gás de síntese.

Tabela 9. Resultados da síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese sobre catalisadores híbridos baseados em Cu-Zn e com diferente zeólita, Asami (2004).

Catalisador	USY	zeólita-Beta	ZSM-5	Mordenita
Rendimento Produtos ^(a)				
HC	37,6	31,5	38,5	3,4
CO ₂	33,9	29,5	33,1	8,4
DME	1,5	4,7	0,9	11,3

T = 350°C, W/F = 4,5 g cat. h/mol e H₂/CO = 2 (razão molar)

(a), % CO alimentado.

A influência da zeólita MCM-22 junto com as zeólitas anteriores também foi estudada por Asami (2004)⁸ usando o sistema Cu-Zn como catalisador síntese de metanol. Encontrou hidrocarbonetos, CO₂ e pequenas quantidades de éter dimetílico (DME) sobre o catalisador híbrido. Mais uma vez ficou demonstrado que o mecanismo de síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese sobre o catalisador híbrido é diferente do mecanismo de Fischer-Tropsch. Os catalisadores contendo as zeólitas USY, Beta e ZSM-5 forneceram as maiores

⁸ Studies in surface science and catalysis

atividades, ao redor de 70% de conversão. Os catalisadores contendo as zeólitas USY e Beta exibiram alta seletividade em GLP e em C₃ e C₄ (76% e 73%, respectivamente). A alta atividade do catalisador híbrido contendo USY foi atribuída a sua força ácida essencial para a formação de hidrocarbonetos e aos poros grandes que facilitam a difusão dos hidrocarbonetos. O catalisador baseado em MCM-22 não mostrou melhoras significativas.

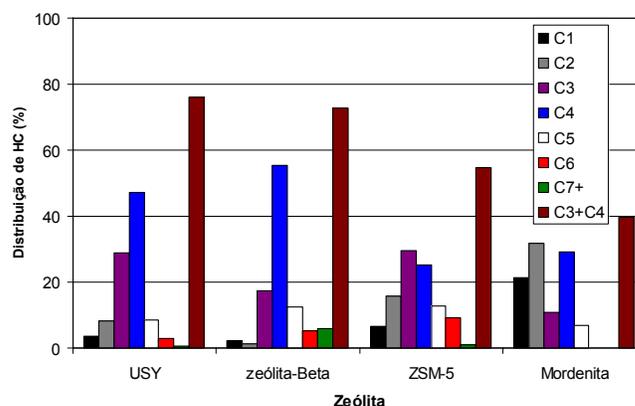


Figura 14. Influência do tipo de zeólita no catalisador híbrido baseado em Cu-Zn na na distribuição dos produtos na síntese de HC a partir do gás de síntese, Asami (2004).

Li (2008), estudou também a influência de diferentes zeólitas no catalisador híbrido baseado em Cu-ZnO como catalisador de síntese de metanol. Estas zeólitas foram tratadas previamente por troca iônica com uma solução de paládio de forma a ter 0,5% em paládio, (Pd-ZSM-5, Pd-USY e Pd-β). O catalisador híbrido Cu-ZnO/Pd-β apresentou o melhor desempenho para a síntese de GLP. O rendimento em hidrocarbonetos atingiu 45,3% a uma conversão de 72,2% e 78% de seletividade em GLP. Os catalisadores baseados em Pd-USY e Pd-β se mostraram mais seletivos em GLP devido à estrutura da zeólita e à capacidade hidrogenante do Pd. Comparadas com a ZSM-5, de poros médios (5,6 x 5,3 Å), as zeólitas USY e β são consideradas materiais com poros maiores (7,4; 7,6 x 6,4 Å). Olefinas formadas nas cavidades da zeólita deixariam facilmente o sítio ativo e difundiriam à superfície do metal ativo Pd. A hidrogenação das olefinas sobre o paládio pararia o crescimento da cadeia de carbonos e diminuiria o rendimento em hidrocarbonetos pesados (contendo mais do que cinco átomos de carbono), tabela 10.

Os resultados da quimissorção de H₂ sobre as zeólitas trocadas ionicamente com paládio, mostraram diferentes quantidades de H₂ adsorvido na monocamada sobre as diferentes zeólitas, indicando que o paládio suportado

sobre as zeólitas têm diferentes áreas superficiais ativas e quimissorvem diferentes quantidades de hidrogênio na monocamada que são proporcionais à capacidade de hidrogenação do paládio. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 mostrou maiores teores de área metálica superficial ativa e quantidade de hidrogênio na monocamada de modo que o catalisador de Pd suportado em ZSM-5 apresentou a maior capacidade de hidrogenação de olefinas com uma grande formação de metano e etano. No entanto, a seletividade em hidrocarbonetos pesados é ainda alta na distribuição dos produtos devido ao menor tamanho dos poros da ZSM-5. Pd suportado na zeólita USY teve a menor área metálica ativa e monocamada de H₂, porém uma menor seletividade em metano e etano foi observada neste sistema. Pd-β exibiu uma capacidade de hidrogenação apropriada e, pelo maior tamanho do seus poros, uma alta seletividade em GLP e baixo rendimento em alcanos leves (metano e etano) e hidrocarbonetos pesados foram observados.

Tabela 10. Desempenho catalítico dos catalisadores híbridos baseados em Cu-ZnO contendo diferentes tipos de zeólitas, Li (2008).

Catalisador	Pd-ZSM-5	Pd-USY	Pd-β
Conversão CO (% molar)	68,7	61,3	72,9
Rendimento em HC	36,8	32,1	44,4
Distribuição de hidrocarbonetos (% peso)			
C ₁	12,8	4,5	11,1
C ₂	19,2	9,4	7,3
C ₃	40,7	29,2	51,5
C ₄	16,1	45,1	26,3
C ₅	6,5	8,3	3,0
C ₆ ⁺	4,6	3,6	0,9
(C ₃ +C ₄)/HC	56,8	74,3	77,8

Condições de reação: T = 350°C, p = 2,1 MPa, W/F = 9 g h/mol, H₂/CO/CO₂/Ar = 65/24/8/3.

Junto à zeólita HZSM-5, as zeólitas SAPO-34, SAPO-5 e HZSM-5 modificada com Ga e Fe no lugar do Al (chamadas de H-Ga-silicato e H-Fe-silicato), foram empregadas na síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese usando como catalisador de síntese de metanol o sistema Cu-ZnO-ZrO₂, Ihm (1998). Testes iniciais na conversão do metanol sobre estas zeólitas foram feitos e seus resultados são mostrados na fig. 15. As zeólitas HZSM-5 e H-Ga-silicato foram mais seletivas em C₅⁺ e aromáticos. As zeólitas SAPO-34 e SAPO-5 formaram mais hidrocarbonetos C₃ ou C₄. Em função destes resultados avaliou-se o desempenho dos sistemas híbridos baseados em CuZnOZrO₂ e as zeólitas HZSM-5, SAPO-34, H-Ga-silicato e H-Fe-silicato na síntese de hidrocarbonetos a partir do H₂/CO₂ e os resultados são mostrados na tabela 11. O principal produto formado no catalisador baseado em HZSM-5 foi o etano e o

propano no catalisador baseado em SAPO-34. Não foram observados hidrocarbonetos pesados nem aromáticos. Previamente a uma análise dos resultados da atividade catalítica para os sistemas baseado na zeólita HZSM-5 modificada, resultados da TPD-NH₃ revelaram que a zeólita HZSM-5 não modificada apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos e uma maior força ácida e que, quando modificada, suas propriedades ácidas diminuem na ordem: H-Ga-silicato e H-Fe-silicato. Então, quando observados os resultados da atividade, percebeu-se que, para um mesmo nível de conversão, o rendimento em hidrocarbonetos aumentou com a quantidade de sítios ácidos mas não com a força representada pelos picos de dessorção a altas temperaturas. Também a distribuição dos produtos foi afetada pelo diferente metal empregado, encontrando-se o etano como principal produto em ambos. Acredita-se que no caso do ferro seja devido a atividade deste metal para a síntese de Fischer-Tropsch. Fazendo referência aos trabalhos feitos por Inui (1993) e Ihm (1995), que acreditam que o rendimento e a seletividade em hidrocarbonetos de maior número de carbonos poderiam ser obtidos sobre um catalisador híbrido baseado numa zeólita com força ácida média, o autor comprovou pelos seus resultados experimentais que esse rendimento e seletividade seriam devidos, principalmente, à maior quantidade de sítios ácidos.

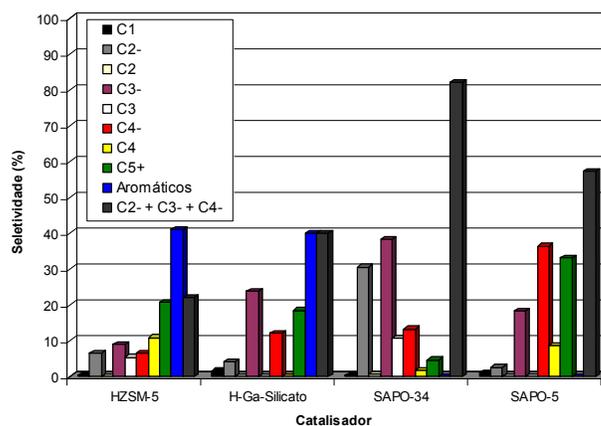


Figura 15. Distribuição dos produtos da reação de conversão do metanol em hidrocarbonetos sobre diferentes zeólitas, Ihm (1998).

Estes resultados foram ainda comprovados com o uso de duas zeólitas HZSM-5, a primeira trocada ionicamente com Zn e a segunda impregnada com o mesmo metal. Estas duas zeólitas foram usadas junto com o catalisador de síntese de metanol CuZnOZrO₂ na síntese de hidrocarbonetos a partir do H₂/CO₂. Nos testes feitos com estes sistemas encontraram-se, que, no caso da

zeólita impregnada com zinco, não houve mudanças no rendimento em hidrocarbonetos, mas já quando a zeólita foi trocada ionicamente com zinco observou-se uma diminuição no rendimento devido ao decréscimo na quantidade de sítios ácidos de Bronsted pela troca iônica do zinco. A distribuição dos produtos permaneceu inalterada no catalisador em que o zinco foi colocado por troca iônica. Estes resultados mostraram de novo a dependência do rendimento em hidrocarbonetos com a quantidade de sítios ácidos.

Tabela 11. Hidrogenação do CO₂ sobre catalisadores híbridos baseados no catalisador de síntese de metanol Cu-ZnO-ZrO₂ e diferentes zeólitas, Ihm (1998).

	Tipo de zeólita			
	HZSM-5	SAPO-34	H-Ga-silicato	H-Fe-Silicato
Conversão de CO ₂ (%)	38,4	33,9	38,9	38,5
Rendimento (%)				
HC	2,7	12,2	0,7	0,5
CO	34,7	20,5	37,3	37
MeOH	1	1,2	0,9	1
DME	0	0	0	0
Seletividade (%)				
C ₁	17,5	2,1	29,1	64
C ₂	75,4	34,2	68,6	30,8
C ₃	5,5	53,1	2,3	5,2
C ₄	1,2	9,6	0	0
C ₅	0,4	0,8	0	0
C ₆ ⁺	0	0,2		
C ₂ ⁺ Rend.%p/p	2,2	11,9	0,5	0,2

Tendência similar foi observada no caso dos sistemas híbridos baseados no uso de SAPO onde dois silicoaluminofosfatos, SAPO-5, preparado com tripoliamina (TPA) como direcionador e 48 horas de síntese hidrotérmica e SAPO-34, preparado com morfolina como direcionador e 72 horas de tempo de reação (as outras condições de preparação em ambos materiais foram as mesmas), mostraram que a dependência da distribuição dos hidrocarbonetos foi muito afetada pela variação da acidez, fig. 16.

Apesar de não existirem muitos trabalhos tratando da síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, foi observado que a maioria deles estudou a influência da zeólita no catalisador híbrido como sendo um fator determinante na distribuição dos produtos. A maioria dos trabalhos concordam em que a síntese de metanol é o passo limitante no processo total, mas o catalisador envolvido nesta etapa não tem sido muito estudado no que diz respeito aos métodos de preparação, promotores e fases ativas. Os trabalhos se limitam à utilização de diferentes sistemas de síntese de metanol no processo, sendo comerciais em sua maioria.

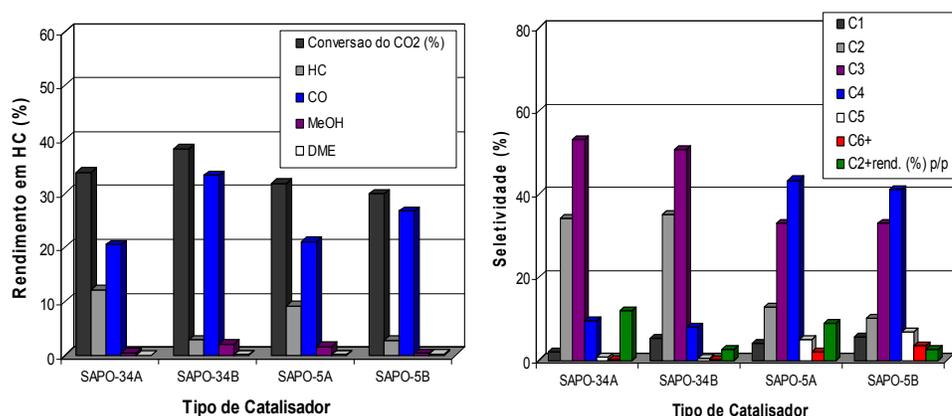


Figura 16. Resultados da hidrogenação do CO₂ sobre catalisadores híbridos baseados em CuZnOZrO₂/SAPO. Efeito da acidez. A—alta quantidade de sítios ácidos, B—baixa quantidade de sítios ácidos. p = 2,8 MPa, H₂/CO₂ = 3, W/F = 20 g-cat h/mol, Ihm (1998).

2.7.2.3. Efeito da composição do catalisador

A composição do catalisador híbrido basicamente consiste na variação da razão entre o catalisador de síntese de metanol e a zeólita e os resultados tem mostrado que a influência desta variação se reflete tanto no rendimento quanto na distribuição de hidrocarbonetos, afetados principalmente pela diferente taxa de formação do metanol assim como pela conversão. Por exemplo; Fujimoto (1984), usando o sistema Pd/SiO₂-H-ZSM-5 e variando o teor de Pd/SiO₂, encontrou que com a diminuição no teor deste sistema a concentração em aromáticos aumentou significativamente acompanhada pela diminuição em parafinas C₁ a C₃, sugerindo que este sistema não só atua como catalisador de síntese de metanol mas também suprime a formação de aromáticos.

Em 2004, Asami, usando um catalisador híbrido baseado em Cu-Zn/USY, estudou a influência da variação tanto do teor de zeólita quanto de catalisador de síntese de metanol, mantendo cada um deles constante quando o outro variava, encontrando resultados interessantes. Primeiro, apesar da conversão do CO aumentar linearmente na faixa estudada (10-50% em peso) com o aumento do teor de zeólita, somente DME e CO₂ foram formados quando o teor de zeólita foi inferior a 25%. Acima de 37,5%, a quantidade de DME diminuiu e a 50% quase desapareceram. Os hidrocarbonetos, por outro lado, aumentaram drasticamente e seu rendimento foi próximo ao de CO₂. Apesar da mudança na distribuição de hidrocarbonetos, abaixo de 25%, ter sido pequena por causa do baixo rendimento em hidrocarbonetos, a distribuição em hidrocarbonetos mudou para

produtos de baixo peso molecular quando o teor de zeólita esteve entre 37,5 e 50%. A maior seletividade em GLP (76%) foi obtida com 50% de zeólita no catalisador híbrido. Quando mudou-se o teor de Cu-Zn no catalisador híbrido observou-se o seguinte: a formação de DME foi muito pequena na faixa onde este teor de Cu-Zn foi menor que o da zeólita USY. A conversão de CO e o rendimento em hidrocarbonetos e CO₂ aumentaram com o aumento no teor de Cu-Zn para se manterem constantes acima de 37,5% em peso de Cu-Zn no catalisador híbrido. A seletividade em GLP aumentou gradualmente com o aumento do teor de Cu-Zn. Tanto a atividade quanto a seletividade mudaram devido ao balanço entre a formação das espécies metileno a partir do metanol ou DME, propagação da cadeia de carbono de olefinas intermediárias e hidrogenação de olefinas às correspondentes parafinas. A partir destes resultados a razão apropriada entre os componentes do catalisador híbrido seria 1/1 para a síntese seletiva de GLP a partir do gás de síntese.

Este mesmo autor em 2005, também estudou o efeito da composição do catalisador híbrido num sistema baseado em (Pd-Ca/SiO₂)/zeólita-β mudando a razão entre os componentes como mostrado na tabela 12. Esta composição afetou a conversão do gás de síntese e a seletividade dos produtos. A seletividade em GLP aumentou quando a razão entre estes componentes aumentou. Isso foi atribuído à maior taxa de formação do metanol a partir do gás de síntese que é a etapa limitante no processo total de síntese de hidrocarbonetos que por sua vez seria transformado em DME e GLP. Considerando a composição dos produtos (GLP) e a estabilidade do catalisador híbrido, a razão apropriada entre ambos os componentes foi 2/1.

Tabela 12. Efeito na composição do catalisador híbrido, Asami (2005).

Razão	1:1	2:1	3:1
Conversão de CO (%)	35	43,5	43,5
Rendimento dos produtos (C mol%)			
Hidrocarbonetos	20,6	25,1	23,7
DME	0	0	0
CO ₂	14,5	18,4	19,8
Distribuição de hidrocarbonetos (% molar)			
C ₁	3,8	4,1	5,2
C ₂	12,7	9,1	6,5
C ₃	34,7	37,6	41,2
C ₄	34,9	36,1	35,8
C ₅	11,4	10,6	8,8
C ₆ ⁺	2,5	2,6	2,5
C ₃ +C ₄	69,6	73,7	77,1

p = 2,1 MPa, H₂/CO = 2, T = 350°C, W/F = 9 g h/mol

2.7.2.4. Influência da acidez

Uma das propriedades mais importantes das zeólitas é a acidez. Os sítios ácidos são considerados sítios ativos para determinadas reações. Na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, o metanol produzido pelo primeiro componente (catalisador de síntese de metanol) é desidratado a DME e depois transformado em hidrocarbonetos. Acredita-se que as duas últimas transformações acontecem sobre os sítios ácidos da zeólita. As características ácidas determinadas por TPD-NH₃, da zeólita DAY (zeólita Y desaluminizada), demonstraram que a acidez desta zeólita é maior que da zeólita H-Y, mas a quantidade de sítios ácidos é menor na primeira, Fujimoto (1985). Por outro lado, o perfil de TPD-NH₃ mostrou dois picos de dessorção (127°C e 327°C). Segundo o autor, o segundo pico seria essencial para a formação de hidrocarbonetos. No caso da conversão do gás de síntese, a força ácida pode ser efetiva na promoção do metanol à hidrocarbonetos, especialmente para o crescimento da cadeia de carbonos. A zeólita S-DAY, tratada termicamente com fluxo de vapor a 450°C, por três horas, seguido de fluxo de nitrogênio por mais uma hora na mesma temperatura, mostrou quantidades muito menores de NH₃ dessorvida que a DAY, encontrando-se, no entanto, quantidades consideráveis de NH₃ dessorvida acima de 427°C, o que indicou que a acidez muito forte pode provocar um aumento no crescimento da cadeia.

Posteriormente, Fujimoto (2007), usando o sistema catalítico Pd-Zn-Cr/Pd-β, estudou o efeito da razão SiO₂/Al₂O₃ da zeólita β, que influencia diretamente nos sítios ácidos da zeólita. Encontrou que, com o aumento desta razão de 37 a 300, a conversão, o rendimento em hidrocarbonetos e a seletividade em GLP diminuíram levemente. A distribuição em hidrocarbonetos C₁-C₃ diminuiu, mas os hidrocarbonetos C₄-C₆ aumentaram. Isto seria explicado pelos sítios ácidos os quais são relacionados principalmente aos átomos de Al da rede cristalina da zeólita. Esses sítios diminuem com o aumento da razão SiO₂/Al₂O₃ e a capacidade de desidratação de metanol/DME à hidrocarbonetos se tornaria mais fraca e, conseqüentemente, a atividade catalítica diminuiria.

Li (2007), também estudou o efeito da razão SiO₂/Al₂O₃ no desempenho do catalisador Cu-ZnO/Pd-β. A conversão, rendimento em hidrocarbonetos e seletividade em GLP diminuíram com o aumento desta razão na faixa de 37 a 150, correspondendo à diminuição dos sítios ácidos disponíveis, tabela 13. Além disso, quando a razão SiO₂/Al₂O₃ foi mais baixa que 37, o catalisador desativou

rapidamente, exibindo um baixo desempenho catalítico. A razão mais apropriada para o sistema em questão seria na faixa de 37 a 75.

Tabela 13. Influência da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de gás de síntese à GLP sobre o catalisador híbrido Cu-ZnO/Pd-zeólita- β , Fujimoto (2007).

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	28	37	75	150
Conversão (% molar)	66,8	72,2	60,1	49,6
Rendimento em hidrocarbonetos (% mol)	39,2	45,3	32,1	26,3
Distribuição de hidrocarbonetos (% peso)				
C ₁	8,6	11,1	7	11,9
C ₂	5,3	7,3	4,1	6,8
C ₃	50	51,5	46,2	29,7
C ₄	30,9	26,3	35,5	38,6
C ₅	3,9	3	5,2	8,2
C ₆ ⁺	1,2	0,9	2	4,9
(C ₃ +C ₄)/hidrocarbonetos (%peso)	80,9	77,8	78,1	68,3

Condições da reação: T = 350°C, p = 2,1 MPa, W/F = 9 g h/mol, H₂/CO/CO₂/Ar = 65/24/8/3.

A variação desta razão também foi estudada por Ihm (1998) num sistema catalítico baseado em CuZnOZrO₂ e a zeólita HZSM-5 na hidrogenação do CO₂ à hidrocarbonetos. O autor encontrou que, com a diminuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou quantidade de sítios ácidos aumentando), o rendimento em hidrocarbonetos aumentou. No entanto, a distribuição dos produtos permaneceu quase constante com o etano como principal hidrocarboneto. Segundo o autor estes resultados significaram que a distribuição dos produtos foi pouco afetada pela quantidade de sítios ácidos no catalisador híbrido baseado em HZSM-5. Porém, outros hidrocarbonetos tais como C₄⁺ podem também ser obtidos sobre este catalisador quando a zeólita HZSM-5 tem razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$, tabela 14.

Tabela 14. Hidrogenação do CO₂ sobre o catalisador híbrido baseado em CuZnOZrO₂ e HZSM-5 com diferente razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Li (2007).

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	400	100	70
Conversão CO ₂ (%)	38,9	38,8	38,4
Rendimento (%)			
HC	0,6	2	2,7
CO	37,4	35,7	34,7
MeOH	0,9	1,1	1
DME	0	0	0
Seletividade em HC (%)			
C ₁	24,8	21,7	18,1
C ₂	70,9	72,4	76,4
C ₃	4,2	5,9	4,5
C ₄	0	0	0,8
C ₅ ⁺	0	0	0,2
C ₂ ⁺ rend. %p/p	0,4	1,5	2,2

Condições da reação: T = 400°C, p=2,8 MPa, H₂/CO₂:3, W/F:20 g-cat h/mol.

2.7.2.5. Efeito das condições operacionais

2.7.2.5.1. Temperatura

A temperatura exerce um efeito dominante tanto sobre a atividade quanto sobre a seletividade do processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. O rendimento em hidrocarbonetos aumenta com o aumento da temperatura, como no caso do sistema Pd/SiO₂-H-ZSM-5, na faixa de 250°C – 370°C, atingindo 14% a 370°C. Já o rendimento em metanol a partir do gás de síntese com o sistema Pd/SiO₂, na mesma faixa de temperatura, atinge somente 5%, em 300°C, e depois diminui até 1,2% na temperatura de 370°C, (Fujimoto, 1985). Acredita-se que essa queda se deva à conversão do metanol em hidrocarbonetos.

A distribuição dos produtos também é fortemente afetada pela temperatura de reação. Aparentemente o grau de crescimento da cadeia de carbono é maior ao redor de 320°C. Apesar da seletividade em metano ser muito baixa (1,1%) a 270°C, a seletividade em GLP não é suficientemente alta por causa da alta seletividade em etano. Este baixo nível de crescimento da cadeia, em baixa temperatura, encontrado por Fujimoto seria provocado pela lenta desidrocondensação do metanol a hidrocarbonetos sobre a zeólita. Acima de 254°C, o grau de crescimento da cadeia diminui de novo, provavelmente devido à diminuição da adsorção, no equilíbrio, de olefinas e ao aumento na taxa de difusão e hidrogenação das mesmas. A alta seletividade em metano foi atribuída pelo autor à metanação sobre o catalisador Pd/SiO₂.

Asami (2004), encontrou, usando um sistema baseado em Cu-Zn/USY, que com o aumento da temperatura o rendimento em DME aumenta, atingindo um máximo em 275°C, para logo decrescer. Ao mesmo tempo, a conversão de CO e o rendimento em hidrocarbonetos aumentou quase linearmente atingindo um máximo em 330°C, fig. 17 (esquerda). A temperatura também mostrou um grande efeito sobre a distribuição dos produtos. O autor acredita que, pelo fato do catalisador híbrido ter sido baseado em Cu-Zn, que é um sistema hidrogenante, a presença de olefinas não foi favorecida nos produtos finais. Na fig. 17 (direita) pode se observar que quando a temperatura da reação aumentou, o conteúdo em hidrocarbonetos C₃ aumentou e o conteúdo de C₄ diminuiu. A seletividade total para C₃ e C₄ mudou pouco com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, a média do peso molecular dos produtos foi maior que em altas temperaturas. Além disso, a seletividade em metano

aumentou e o rendimento em hidrocarbonetos diminuiu em temperaturas maiores do que 350°C. A temperatura de reação apropriada sugerida pelo autor foi de 325°C.

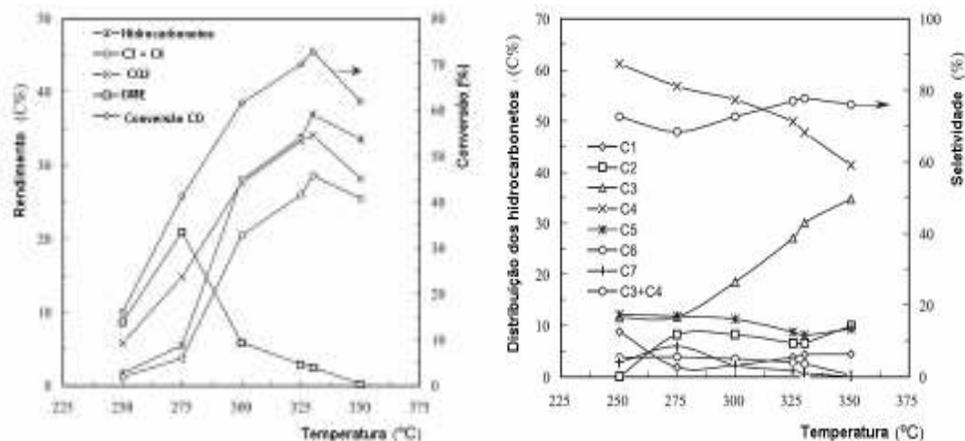


Figura 17. Rendimento e conversão sobre um catalisador híbrido e distribuição dos hidrocarbonetos sobre um catalisador híbrido USY/Cu-ZnO em função da temperatura. W/F = 2,25 g cat h/mol, 2,1 MPa, H₂/CO = 2, Asami (2004).

Li (2007), trabalhando com o sistema Pd-Zn-Cr/Pd-zeólita-β, também estudou o efeito da temperatura de reação na síntese direta de hidrocarbonetos na faixa de 300 a 400°C encontrando que tanto a conversão, o rendimento em hidrocarbonetos e o rendimento em CO₂ apresentaram um evidente aumento que se tornou mais lento a aproximadamente 375°C. A seletividade em GLP diminuiu lentamente. A seletividade em C₁-C₃ aumentou e em C₄-C₆⁺ diminuiu com o aumento da temperatura. Combinando os resultados da conversão, seletividade e distribuição de hidrocarbonetos, a faixa de temperatura mais apropriada para a reação usando o catalisador híbrido Pd-Zn-Cr/Pd-zeólita-β seria 370-400°C, a qual é muito diferente da faixa para o catalisador Cu-Zn/USY que é 325-350°C. Diferentemente deste último sistema, no catalisador baseado em Zn-Cr não foi detectado DME durante a investigação na faixa estudada, que seria devido à baixa atividade deste sistema na síntese do metanol em baixa temperatura e à alta capacidade de desidratação e hidrogenação de olefinas a alta temperatura do sistema Pd-zeólita-β.

O mesmo autor estudou a influência da temperatura na mesma síntese sobre o catalisador (Pd-Ca/SiO₂)/zeólita-β a três diferentes temperaturas; 350°C, 375°C e 400°C. Observou que quando a temperatura aumentava, os hidrocarbonetos C₁ e C₃ aumentaram e C₂, C₄, C₅ e C₆⁺ diminuíram, tabela 15. Tanto a conversão quanto a seletividade em GLP atingiram um máximo em

375°C. Pelo fato do catalisador de metanol baseado em paládio ter uma menor atividade que o catalisador Cu-Zn, temperaturas maiores de reação foram necessárias para atingir uma taxa de reação de formação de metanol suficiente para a síntese de GLP sobre o catalisador híbrido. Mas a alta temperatura de reação não favorece o rendimento de equilíbrio de metanol a partir do gás de síntese e a taxa de formação do metanol foi a reação limitante para a síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese sobre o catalisador híbrido. Baixas concentrações de metanol e DME, como intermediários na síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, restringiriam a taxa de formação de hidrocarbonetos. Dessa forma, altas temperaturas de reação diminuíram a conversão do CO e a seletividade em GLP. A temperatura também teve um grande efeito na distribuição dos produtos. Altas temperaturas de reação aumentaram a taxa de craqueamento do hidrocarbonetos $C_4-C_6^+$, resultando na diminuição no conteúdo de hidrocarbonetos pesados nos produtos. Foi sugerida como temperatura de reação apropriada, 375°C.

Tabela 15. Influência da temperatura de reação na síntese de GLP a partir do gás de síntese sobre o catalisador híbrido (Pd-Ca/SiO₂)/zeólita-β, Li (2007).

Temperatura (°C)	350	375	400
Conversão de CO(%)	65,5	74,1	72,4
Rendimento dos produto (% molar)			
Hidrocarbonetos	37,7	40,7	41,1
DME	0	0,1	0,1
CO ₂	27,8	33,3	31,2
Distribuição do HC (% molar)			
C ₁	2,5	7,2	15,4
C ₂	10,6	8,5	7,8
C ₃	31,6	42,6	48,2
C ₄	37,1	32,6	23,7
C ₅	14,8	7,1	3,8
C ₆ ⁺	3,5	2,0	1,1
C ₃ +C ₄	68,7	75,2	71,9

Li (2008), trabalhou com o sistema Cu-ZnO/Pd-zeólita-β, estudando a influência da temperatura no desempenho deste catalisador na faixa de 300-400°C encontrando que, a conversão, rendimento em hidrocarbonetos e seletividade em DME aumentaram com o aumento da temperatura de 300 a 325°C e diminuíram na faixa de 325 a 400°C. A distribuição de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura de 300 a 400°C aumentaram em metano e etano, mas hidrocarbonetos C₅⁺ diminuíram. Altas temperaturas de reação não favoreceram o rendimento de equilíbrio do metanol a partir do gás de síntese, e

a taxa de formação do metanol se torna a controladora para a síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese sobre o catalisador híbrido. Baixas concentrações de metanol e DME como intermediários do gás de síntese a hidrocarbonetos restringiriam a taxa de formação de hidrocarbonetos. Assim, altas temperaturas de reação diminuem a conversão de CO. O autor sugere para o sistema catalítico estudado como faixa de temperatura apropriada para esta reação, 325-350°C.

Este mesmo autor em 2008 mostrou os resultados da influência da temperatura no sistema baseado em Cr-Zn e zeólita- β , ambos modificados pelo paládio, na faixa de 350 a 450°C na síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Encontrou que, com o aumento da temperatura, a seletividade em C_1 e C_2 aumentou mas para C_4 , C_5 e C_6^+ diminuiu. A conversão de CO atingiu um máximo em 400°C, enquanto a seletividade em GLP manteve um alto nível. Além disso, a baixas temperaturas, hidrocarbonetos com baixo peso molecular foram favorecidos. Já em alta temperatura, onde a hidrogenação do CO a metano ou o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos maiores catalisados pelo paládio, resultar num alto rendimento em metano. Também, altas temperaturas aumentam a taxa de craqueamento dos hidrocarbonetos C_4 - C_6^+ , resultando na diminuição da seletividade em hidrocarbonetos pesados. A temperatura apropriada para obter altas conversões usando este sistema foi na faixa de 370 a 400°C.

2.7.2.5.2. Pressão

A pressão, dependendo da faixa estudada, exerce um determinado efeito na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Fujimoto (1984) comprovou, num sistema baseado em Pd-SiO₂/HZSM-5, que com o aumento da pressão, na faixa de 1 a 5 MPa o rendimento em hidrocarbonetos aumentou quase proporcionalmente, acompanhado por um aumento na seletividade em aromáticos. Este aumento acredita-se causado pela alta concentração de metanol no leito catalítico. Usando o sistema baseado na zeólita USY e o mesmo catalisador de síntese de metanol Fujimoto (1985) encontrou que, com o aumento da pressão, o rendimento em hidrocarbonetos foi marcadamente acelerado, no entanto, a distribuição dos produtos não foi muito afetada nas pressões abaixo de 2 MPa. O aumento acelerado da formação de hidrocarbonetos com o aumento da pressão seria atribuído à rápida formação de metanol. Um baixo rendimento em metanol e DME encontrado em 2 MPa e

350°C, sugere o autor, deveria ser causado pelo fato da taxa de formação de metanol ser menor que a conversão de metanol em hidrocarbonetos (ou DME) sob estas condições. Por outro lado, um leve crescimento na cadeia de carbono foi observado com o aumento da pressão e foi explicado como sendo resultante da alta concentração de metanol devido a sua taxa de formação ser maior. A seletividade em GLP atingiu 66% acompanhada por 1,5% em metano, a 350°C e 5 MPa.

Comelli (1993), usando o sistema híbrido Pd/SiO₂, estudou a influência da pressão na faixa de 0,78 a 1,18 MPa na síntese direta de hidrocarbonetos, encontrando um aumento na conversão de CO de 38% a 50% sem significantes mudanças na seletividade. Altas pressões favorecem a síntese de metanol por efeitos termodinâmicos. Resultados semelhantes foram encontrados pelo mesmo autor num outro trabalho (1994) com o sistema baseado em Cr-Zn/SiO₂ na faixa de pressão de 0,1 a 1,3 MPa. Altas pressões produzem altas conversões de CO.

Li (2005), também estudou a influência da pressão na faixa de 1 a 5 MPa na síntese direta usando o sistema (Pd-Ca/SiO₂)/zeólita-β cuja atividade é menor que o sistema Cu-Zn/USY. Encontrou que o aumento da pressão melhora a conversão de CO e o rendimento em hidrocarbonetos com uma leve queda na seletividade em GLP. O rendimento em metano também diminuiu a altas pressões de reação. Este resultado foi favorável devido ao fato de que o metano é o produto mais indesejado neste processo. Em baixas conversões de CO, a formação de hidrocarbonetos leves é favorecida o que poderia ser atribuído ao craqueamento das cadeias de carbono na zeólita. A pressão média de reação que proporciona os melhores resultados para a síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese sobre o catalisador usado por Li (2005) foi de 4 a 6 MPa.

O mesmo autor (2007), estudando a influência da pressão (1 a 5 MPa) na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese usando o sistema baseado em Cr-Zn e zeólita-β, ambos modificados com paládio, encontrou que tanto a conversão de CO quanto o rendimento em hidrocarbonetos e a seletividade em GLP foram promovidos pelo aumento da pressão. O rendimento em metano diminuiu a altas pressões. A formação de metanol foi beneficiada pelo aumento da pressão.

Li (2008), também trabalhou com o sistema Cu-ZnO/zeólita-β estudando a influência da pressão na faixa de 1 a 3,6 MPa na síntese direta de hidrocarbonetos. Encontrou que tanto a conversão de CO quanto o rendimento

em hidrocarbonetos aumentaram com o aumento da pressão, no entanto a seletividade em GLP teve um máximo (84,2%) a 2 MPa. Além disso, a seletividade em metano e etano diminuíram com o aumento da pressão. A faixa de pressão mais favorável para este sistema catalítico foi de 2 a 3,6 MPa.

2.7.2.5.3. Tempo espacial

O rendimento em hidrocarbonetos em geral é proporcional ao tempo espacial (W/F). Fujimoto (1983), encontrou usando o sistema Pd-SiO₂/HZSM-5, que o rendimento em hidrocarbonetos foi quase proporcional ao tempo espacial variando de 1,5% (W/F = 1 g. cat. h/mol) a 22,4% (W/F = 20 g. cat. h/mol) e que a seletividade não mudou quase nada. O autor concluiu que não ocorreram reações secundárias importantes tais como: hidrogenação de aromáticos ou hidrocrackeamento de parafinas alifáticas e metil benzenos.

Usando o sistema Pd-SiO₂/S-DAY, Fujimoto (1985) verificou que a distribuição de hidrocarbonetos não é afetada pelo aumento do fator tempo espacial, sugerindo mais uma vez que não acontecem reações secundárias significantes na síntese de hidrocarbonetos. Esta conclusão é razoável devido a que parafinas leves, que são bem estáveis, são formadas nas etapas iniciais da reação.

Usando o catalisador híbrido baseado em Cu-Zn/DAY, na hidrogenação do CO₂, Fujimoto (1987) encontrou que a conversão foi quase independente do fator tempo espacial. Esta independência sugere que apesar da taxa de conversão do CO₂ ser alta atingindo o equilíbrio mesmo com um tempo espacial de 2 g. cat. h/mol, a taxa de formação de hidrocarbonetos é mais baixa, quando se tem a conversão do CO a hidrocarbonetos.

Li (2008), estudou também a influência do fator tempo espacial na faixa de 1,9 g h/mol a 18 g h/mol, na síntese direta de hidrocarbonetos sobre o sistema Cu-ZnO/Pd-zeólita-β. Tanto a conversão do CO quanto o rendimento em hidrocarbonetos aumentaram com o aumento do fator tempo, mas a seletividade em GLP diminuiu e simultaneamente metano e etano aumentaram e C₅⁺ diminuiu. Isto foi devido ao maior tempo de contato do gás de alimentação com o catalisador, provocando o craqueamento de hidrocarbonetos C₅⁺ a alcanos leves. Baixos W/F resultaram em baixas conversões de CO o que foi atribuído à lenta taxa de formação do metanol a partir do gás de síntese, etapa limitante do processo total de síntese de hidrocarbonetos.

2.7.2.5.4. Razão molar H₂/CO

Com a diminuição da razão H₂/CO de 2 até 0,5; o rendimento em hidrocarbonetos apresenta uma queda segundo resultados de Fujimoto (1983), com o sistema Pd-SiO₂/HZSM-5. No entanto, apesar do fato que na razão de 0,5 a quantidade de CO é duas vezes maior que a de H₂, a queda no rendimento em hidrocarbonetos foi somente de 30%. A seletividade, por outro lado, foi caracterizada pelo aumento em hidrocarbonetos aromáticos de 30% a 70%. A baixa razão H₂/CO indica uma atividade de hidrogenação baixa do catalisador Pd-SiO₂/HZSM-5, porém a distribuição dos produtos não somente é afetada pela taxa relativa de síntese de metanol e sua conversão (composição do catalisador), mas também pela sucessiva hidrogenação dos produtos intermediários.

Segundo Asami (2004), a razão H₂/CO tem um grande efeito sobre a atividade e seletividade do catalisador Cu-Zn/USY. Com a diminuição desta razão, o rendimento em hidrocarbonetos e a seletividade em C₃ e C₄ também diminui, mas a seletividade em C₂ e C₅ aumenta, tornando a distribuição de hidrocarbonetos ampla. Estequiometricamente a razão H₂/CO para a síntese de hidrocarbonetos C₃ e C₄ é (n+1)/2n (n=3, ou 4). Se a razão H₂/CO desvia-se do valor estequiométrico, haverá grandes quantidades de gás não reagido para ser recirculado. Isto é economicamente inconveniente para a aplicação comercial desta tecnologia. Então o gás de síntese com razão H₂/CO de 1/1, segundo o autor, seria o mais apropriado para uma efetiva síntese de GLP.

Quadro1. Resumo dos trabalhos feitos sobre a síntese direta do gás de síntese em hidrocarbonetos.

Catalisador de síntese de metanol	Zeólita	Promotor na zeólita	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Razão componentes	Temperatura (°C)	Pressão MPa	H ₂ /CO	Tempo espacial (g.cat.h/mol)	Referências
Cu-Zn ^(a,b,c)	H-mordenita ^(b,e)	Ga ^(g)	28 ⁽ⁱ⁾	1/1 ^(h)	250-350 ^(b)	1-5 ^(e,k)	0,5 ^(m)	1-20 ^(m)	(a) Chang-1979 (b) Asami-2004
Zn-Cr ^(a,b)	H-ZSM-5 ^(b,e,f,g)	Fe ^(g)	37 ⁽ⁱ⁾	2/1 ^(h)	350-400 ^(d)	0,78-1,18 ^(l)	1 ^(m)	1,9-18 ^(f)	(c) Comelli-1993 (d) Li-2007
Pd/SiO ₂ ^(b,c)	AW-500 ^(e)	Pd ^(f)	75 ⁽ⁱ⁾	3/1 ^(h)		0,1-1,13 ^(l)	2 ^(m)		(e) Fujimoto-1985
Pd-Zn-Cr ^(d)	H-Y ^(b,e,f)		150 ⁽ⁱ⁾			4-6 ^(k)			(f) Li-2008 (g) Ihm-1998
Pd ^(d)	H-Beta ^(b,f)		100 ^(d)			1-3,6 ^(f)			(h) Asami-2005 (i) Fujimoto-2007
	SAPO-5 ^(g)		400 ^(d)						(j) Comelli-1993
	SAPO-34 ^(g)		70 ^(d)						(k) Li-2005 (l) Comelli-1994
O melhor catalisador foi o baseado em Cu e Zn.	A distribuição dos produtos seria significativamente afetada pelo componente zeolítico	Gálio favorece a formação de C5 ⁺ e aromáticos.	A razão mais apropriada esteve na faixa 37-75.	A melhor razão encontrada foi 1/1.	A temperatura apropriada foi na faixa de 325-375°C.	A faixa de pressão mais favorável foi de 2 a 3,6 MPa.	A razão mais apropriada foi 2/1.	O aumento do tempo espacial não interfere na distribuição dos produtos.	(m) Fujimoto-1983

O quadro 1 apresenta um resumo dos aspectos mais estudados sobre a síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese com as respectivas referências bibliográficas e as principais conclusões. Baseado no encontrado na literatura estabeleceu-se as diretrizes do trabalho de pesquisa apresentado.

2.8. A zeólita Ferrierita

Entre as inúmeras reações catalisadas por zeólitas, as mais importantes para a indústria são catalisadas por sítios ácidos. Assim, porém, existem inúmeros estudos direcionados a entender e explicar os mecanismo destes sítios no processo catalítico, Datka (2003) e Marcilly (2001).

As zeólitas e suas formas ácidas são sólidos porosos os quais catalisam várias reações químicas. Dois aspectos, sua força ácida e a forma dos seus poros, contribuem para a atividade e seletividade da zeólita. Este último depende da estrutura particular de cada zeólita, principalmente, do tamanho de poros e é a razão porque determinados reagentes podem entrar nos canais, somente certos produtos podem deixar o catalisador ou somente certos estados de transição podem ser formados dentro do catalisador. O fator acidez está relacionado aos sítios ácidos de Bronsted, grupo hidroxila, e se reflete na capacidade de protonar um certo reagente. O que ainda está em aberto é a questão onde outros fatores, especialmente a estrutura do sistema, influenciam a força ácida dos sítios de Bronsted, Haase (2000).

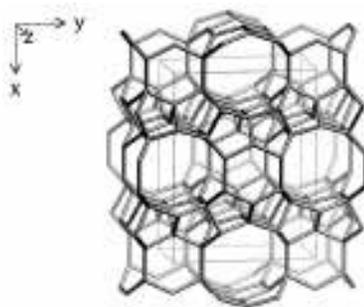


Figura 18. Estrutura tridimensional vista ao longo da direção [001].

A ferrierita é uma zeólita que pode ser natural e sintética com célula unitária ortorrômbica e com um sistema de poros formado por dois canais que se interceptam, fig. 18, um com um anel de 10 membros (T-10) ao longo de c e outro com um anel de 8 membros (T-8) ao longo de b , fig. 19. Apesar das razões

básicas para sua alta atividade em reações como isomerização de butenos, não está completamente entendido o porque de ser mais seletiva que outras zeólitas com topologias e acidez similares, Rees (2001).

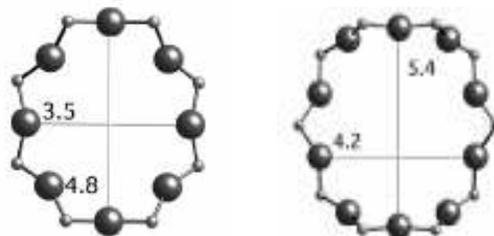


Figura 19. Estrutura do anel de oito e dez átomos vistas ao longo da direção [010] e [001], esquerda e direita, respectivamente.

Hasse (2000) estudou a interação do metanol com a zeólita ferrierita, além de outras zeólitas (chabazita, teta-1 e ZSM-5) caracterizadas por terem diferentes acidez e estruturas, com o intuito de entender a influência da estrutura na acidez. O autor encontrou que a estrutura da zeólita não tem influência decisiva sobre a energia de adsorção do metanol. Baseado nestes resultados parece existir uma influência qualitativa da estrutura da zeólita sobre um dos dois, a força ácida ou a adsorção de uma simples molécula de metanol.

Uma característica muito importante na ferrierita é a sua acidez. Pelo seu tamanho médio de poros, o uso de moléculas-sonda como a piridina não tem sido adequado para encontrar, através do estudo das características espectrais, seus tipos de sítios ácidos. Com o uso de d_3 -acetonitrila, como molécula-sonda, estudos evidenciaram dois tipos de sítios ácidos de Lewis de diferentes forças presentes na ferrierita parcialmente desidroxilada (Wichterlová (1998)).

A força ácida está intimamente relacionada com o grau de troca iônica da zeólita ferrierita. Datka (2003), estudando as propriedades ácidas da zeólita NaKH-ferrierita com diferentes graus de troca, usando amônia como molécula-sonda, encontrou primeiro que grupos hidroxila (sítios ácidos de Bronsted) estão localizados dentro dos canais maiores (anel com 10 membros) e nas cavidades da ferrierita, ao contrário das zeólitas NaH-Y e NaH-mordenita. A força ácida dos grupos OH na zeólita NaKH-ferrierita aumenta com o grau de troca iônica. Mais interessante ainda, o autor provou, a partir dos experimentos da dessorção da amônia, que os grupos OH na ferrierita são heterogêneos. Muitas tipos de grupos hidroxila de várias forças ácidas (várias frequências do estiramento OH) estão presentes na ferrierita. É possível que o aumento na força ácida esteja relacionado com o grau de troca iônica devido a formação de grupos

hidroxila menos ácidos quando os primeiros prótons são introduzidos e grupos hidroxila mais ácidos com a inserção dos prótons seguintes. Segundo o autor, o conhecimento de como a concentração e a força ácida dos grupos OH depende do grau de troca iônica pode ajudar no ajuste da acidez da ferrierita para determinada reação catalítica.

Wichterlová (1999), estudando as propriedades ácidas da zeólita ferrierita, na isomerização do buteno, também encontrou características interessantes sobre a acidez desta zeólita. Determinadas reações como a isomerização do butano são altamente dependentes do diâmetro do canal da zeólita. Além desta seletividade de forma, o caráter dos sítios ácidos de Bronsted e Lewis, pode ser considerado como um fator que afeta a rota de uma reação.

É bem conhecido que em todas as zeólitas, átomos de alumínio tetra-coordenados na estrutura, formando sítios do tipo Si-OH-Al com seus sítios ácidos protônicos, são freqüentemente acompanhados por espécies alumínio localizadas nos canais da zeólita. Estas espécies podem ser formadas na zeólita, mesmo durante o processo hidrotérmico de síntese e/ou após um tratamento pós-síntese da mesma, na calcinação ou na reação catalítica, assim como durante o processo de regeneração. Isto também produz íons alumínio tri-coordenados na estrutura ou a sua remoção dos sítios extra-rede nos canais da zeólita, resultando na formação de sítios aceptores de elétrons. Em outras palavras, a presença simultânea de sítios ácidos de Bronsted e Lewis nas zeólitas aumenta a na atividade ácida nas diversas transformações incluindo as relacionadas a hidrocarbonetos.

Trabalhando com a zeólita ferrierita na sua forma ácida e trocada ionicamente com ions Na^+ , calcinada às temperaturas de 670 e 990K e usando como molécula sonda a d_3 -acetonitrila, a autora antes mencionada, encontrou que a maior concentração dos sítios ácidos de Bronsted se encontra presente nos canais maiores da zeólita (anéis com 10 membros), ao contrário dos grupos OH que se encontram nos canais menores (anéis com 8 membros). Os ions Na^+ têm um efeito positivo na estabilidade da conversão, no caso da reação de n-buteno a iso-buteno. Sítios ácidos de Lewis, quando presentes junto com os sítios ácidos de Bronsted, melhoram as propriedades catalíticas da ferrierita mudando substancialmente a seletividade da reação de isomerização de n-buteno.

Um resultado mais interessante ainda foi encontrado por Zholobenko (1998) que estudou as características espectrais das zeólitas ferrierita e SUZ-4, usando como molécula-sonda a piridina. Encontrou ao menos quatro diferentes

tipos de vibrações dos grupos OH nos canais de 10, 8 e 6 membros na zeólita ferrierita estudada pelo autor, identificadas usando uma técnica computacional. Estas bandas se encontraram em 3609, 3601, 3587 e 3565 cm^{-1} atribuídas aos grupos OH localizados nos canais com 10 membros, nas cavidades maiores dos canais com 8 membros, e nos anéis com 8 e 6 membros, respectivamente. Uma quinta banda em 3510 cm^{-1} foi atribuída aos grupos OH nos anéis de 5 membros. O autor sugere que o alumínio na rede da ferrierita está preferencialmente localizado ao longo dos anéis na intercepção dos canais com 8 e 6 membros, resultando numa alta concentração de grupos OH nas cavidades maiores dos canais com 8 membros.

As bandas correspondentes aos grupos hidroxila nas cavidades dos canais de 8 membros, 3601 cm^{-1} , não estão significativamente defasadas para frequências baixas porque os grupos OH estariam vibrando ao longo dos anéis. Então o acesso a estes grupos hidroxila estaria restrito pelos anéis de 8 membros. A banda 3565 cm^{-1} , atribuída à ligação dos grupos OH nos anéis de 6 membros foi responsável pela forma assimétrica do espectro experimental.

A acidez de uma zeólita não só fica determinada conhecendo o tipo de sítio ácido, mas também sabendo a força ácida desse sítio. Os sítios ácidos fortes criados na rede da zeólita têm um papel como sítios ativos em várias reações orgânicas. A dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃), tem sido usada para caracterizar a acidez numa zeólita. Apesar de comentários críticos sobre este método (Farneth (1995)), o número e a força dos sítios ácidos têm sido medidos com esta técnica em inúmeros trabalhos. Em condições experimentais adequadas dados confiáveis podem ser obtidos. Primeiramente, os picos da amônia dessorvida devem ser identificados. Dessorções a baixa temperatura contêm consideráveis quantidades de amônia fisicamente adsorvida sobre cátions NH₄⁺. Então, considerar os picos a baixa temperatura como sítios ácidos pode levar enganosamente a uma sobre-estimação do número de sítios ácidos. Um dos resultados mais interessantes encontrados na literatura recentemente, baseado em medidas de ΔH e comparado com dados de calorimetria, mediu o número e a força dos sítios ácidos sobre várias zeólitas, chegando à conclusão que o número de sítios ácidos é igual ao número de alumínio na rede da zeólita e que a força depende do tipo de zeólita e é quase independente da concentração de sítios ácidos, Murakami (1995) e Niwa (1997). Por outro lado é impossível diferenciar entre sítios ácidos de Bronsted e Lewis com a técnica de termodessorção programada de amônia. Outro método deve ser usado para complementar a informação desta técnica.

A ferrierita é uma zeólita com um número importante de sítios ácidos e uma elevada força ácida, como foi encontrado nas análises da dessorção termoprogramada de NH_3 realizados por Peixoto (2003), onde uma dessorção total de $358,9 \mu\text{mol NH}_3/\text{g. cat.}$ foi observada na ferrierita na sua forma ácida. Além disso, três picos de dessorção em 297, 497 e 797°C foram também observados nos perfis de TPD- NH_3 . A razão entre o segundo pico e o primeiro foi de 7,7 o que indicou um número importante de sítios ácidos com considerável força ácida.

Sulikowski (2005) estudando as propriedades físico-químicas da zeólita ferrierita encontrou nos perfis de TPD- NH_3 , dois ou mais picos de dessorção um em 227°C e os outros acima de 400°C . O primeiro foi considerado dessorção de amônia de uma região de baixa temperatura e acima de 400°C de alta temperatura. Estes últimos picos apresentaram uma maior área nos perfis da TPD- NH_3 , indicando a existência de mais sítios fortes .

Como foi mencionado anteriormente, a etapa de transformação do metanol em hidrocarbonetos, na síntese direta a partir do gás de síntese, acontece sobre um material ácido poroso. A influência do tamanho do poro parece estar relacionada com a distribuição dos produtos, mas a acidez tem um papel importante também nessa etapa. A ferrierita por ser uma zeólita de tamanho de poro médio e apresentar um número considerável de sítios ácidos fortes, mostra-se um candidato ideal como componente zeolítico no catalisador híbrido para a síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Testes feitos na desidratação do metanol em éter dimetílico (DME) com diversos materiais zeolíticos como zeólitas HY, HZSM-5 e H-ferrierita mostraram excelentes resultados nesta etapa para a zeólita ferrierita.