

5. Conclusões

O método de preparação do catalisador híbrido usado na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese influenciou nas características estruturais, texturais, morfológicas, ácidas e catalíticas destes sistemas. O método de preparação de catalisador de síntese de metanol (CSM) também influenciou nestas características.

Em geral a coprecipitação a base de carbonato favoreceu a fase precursora hidrotalcita que forneceu fases oxidadas de cobre, zinco e alumínio altamente dispersas mas com uma fração amorfa.

A coprecipitação a base de oxalatos favoreceu outras fases precursoras que geraram fases oxidadas de cobre e zinco com tamanhos de partículas uniformes, altas áreas de cobre metálico e não houve formação de fase amorfa.

As propriedades texturais do sistema híbrido dependem de ambos os componentes, por um lado o aumento na área externa é favorecido pelo CSM e por outro, a área de microporos está diretamente ligada à zeólita.

Cromo e paládio como fases ativas do catalisador de síntese de metanol não favoreceram a formação de fases precursoras definidas nem quando estes metais foram adicionados ao sistemas baseado em cobre, zinco e alumínio e suas fases oxidadas não foram facilmente identificadas.

O método de preparação do sistema híbrido influenciou na distribuição da força ácida. Sítios ácidos fracos foram criados pelo CSM. Sítios ácidos fortes diminuíram em maior proporção em determinados sistemas. Sítios ácidos de Bronsted não foram encontrados nos sistemas. Sítios ácidos de Lewis foram criados na maioria dos sistemas.

O uso da d_3 -acetonitrila como molécula sonda trouxe como maior vantagem a determinação de sítios ácidos de Lewis fortes.

O aumento da razão do CSM/CZ demonstrou que o CSM influenciou nas propriedades estruturais, texturais e ácidas principalmente.

Nas condições de preparação do CSM não foi possível precipitar altos teores dos promotores zircônio, cério e molibdênio.

O sistema híbrido preparado por coprecipitação-sedimentação mostrou-se mais ativo em temperaturas acima de 350°C e a baixas temperaturas (250°C) o

sistema preparado por mistura física foi melhor. Em temperatura de 250°C o catalisador baseado em cobre e cromo como fase ativa, mostrou-se mais eficiente. Acima de 300°C o sistema baseado só em cobre como fase ativa foi melhor. Este sistema em temperatura baixa (250°C) mostrou-se um bom catalisador na síntese de DME. O paládio como fase ativa não se mostrou muito ativo na faixa de temperatura estudada. Já o sistema preparado por gel-oxalato-coprecipitação-impregnação (goci) mostrou-se um bom catalisador na síntese de DME devido a sua alta atividade em 250°C.

A temperatura da reação influenciou na distribuição dos produtos. Em baixas temperaturas, 250-300°C, as diferenças na distribuição dependeram do catalisador híbrido. A seletividade em propano e butano foi favorecida acima de 350°C. A maior produção destes hidrocarbonetos foi encontrada em 300°C.

A razão CSM/CZ de 2/1 favoreceu uma maior conversão de CO. Paládio e cromo não se mostraram mais ativos que o cobre.

O sistema baseado em zeólita H-ferrierita desaluminizada mostrou uma alta atividade em baixa temperatura (250°C), mas acima de 300°C o sistema baseado em zeólita totalmente trocada se mostrou melhor.

Os promotores testados não mostraram um efeito importante na conversão na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Com relação a seletividade, os sistemas híbridos baseados em zircônio e molibdênio favoreceram a formação de DME em 300°C e propano e butano em 350°C.

Em geral houve pouca formação de CO₂, se encontrando a maior produção em 300°C na maioria dos sistemas.

Com o aumento da pressão, a atividade aumentou na faixa de 1,0 a 3,0 MPa. Por outro lado, após 20 minutos de reação, a conversão estabilizou e se manteve assim durante o período de tempo estudado (26,5 horas).

Altas conversões são favorecidas quando a razão acidez total/área de Cu⁰ foi baixa. Não se precisa de muita acidez para ter altas atividades. O tipo de sítios ácidos envolvidos na transformação do metanol em DME e hidrocarbonetos aparentemente foram os sítios ácidos de Lewis fortes. Uma razão ótima parece existir em aproximadamente 0,15. Para maiores níveis de acidez, a formação de etano foi favorecida. Baixas razões e altas temperaturas de reação (350-400°C) favoreceram a formação de propano e butano e baixas temperaturas (250-300°C) a formação de DME.