

1. Introdução

Segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM), baseada em dados divulgados em 2009, os gases do efeito estufa associados ao aquecimento global e as mudanças climáticas registradas nos últimos tempos atingiram seus maiores níveis na atmosfera. O dióxido de carbono e outros poluentes são gerados pela queima de combustíveis fósseis, por exemplo, na indústria e nos transportes.

Um estudo realizado na Universidade de Columbia e publicado na Revista Science (2009) revelou que as atuais concentrações de dióxido de carbono na atmosfera são as maiores já registradas nos últimos 2,1 milhões de anos e comprovam de forma inequívoca, que quanto maior a concentração de CO₂, mais elevada é a temperatura. Um aumento em torno de 38% na concentração de CO₂ foi registrado ao longo dos últimos anos (atualmente a média é de 385 partes por milhão).

Neste contexto, visando reduzir a emissão desses gases, novas rotas tecnológicas e/ou aprimoramento de processos já existentes ganham destaque, especialmente no campo da catálise.

No Brasil, medidas têm sido adotadas tais como tratamentos mais eficientes junto aos derivados de petróleo (unidades de HDT) nas refinarias, com a participação de modernos catalisadores. Conversores catalíticos na descarga de automóveis também contribuem, pois convertem moléculas como monóxido de carbono e vários óxidos de nitrogênio e, finalmente, investimento em pesquisa para a produção de combustíveis, do ponto de vista ambiental, mais limpos.

Dentro desse escopo, a tecnologia GTL (Gas to Liquids) representa uma rota, a partir do gás natural que objetiva atender um mercado cada vez mais restrito a emissão de poluentes.

1.1. Panorama mundial para uso da tecnologia GTL

A demanda mundial por energia mais limpa e disponível tem crescido nas últimas décadas e o interesse no uso do gás natural, como matéria-prima ou insumo também é destacado. Ambientalmente, o gás natural produz menos

poluentes que outros combustíveis fósseis. No caso do dióxido de carbono, por exemplo, a produção é aproximadamente 45% menor em relação ao carvão, para uma determinada quantidade comparável de energia. Além disso, também emite consideravelmente menos NOx e SOx. Embora a tecnologia GTL possa utilizar uma variedade de cargas de alimentação, o gás natural é uma opção atrativa e potencial para a geração de combustíveis líquidos vantajosamente mais limpos. Da mesma forma, a necessidade de utilização econômica das crescentes reservas de gás (associado ao petróleo), evitando a sua queima em campos de exploração, além do interesse na monetização de reservas não associadas, particularmente remotas, são fatores que impulsionam o desenvolvimento da tecnologia GTL.

Estrategicamente o gás natural tem renovado o interesse em sua viabilização econômica, à medida que ocorrer no mercado de petróleo um desbalanço entre oferta e demanda devido ao crescimento de economias de países desenvolvidos e/ou emergentes além de instabilidades políticas ocasionais no Oriente Médio, ambos contribuindo para elevação dos preços do óleo e derivados.

No mercado de gás, as reservas subiram consideravelmente, nos últimos anos, mas estas se localizam normalmente longe dos mercados consumidores [1], como pode ser observado na tabela 1.

Três países detêm 57,1% das reservas provadas de gás. Do total mundial de 177,1 trilhões de m³, a Rússia detém o maior volume, 47,6 trilhões de m³; o Irã com 28,1 e o Qatar com 25,3 [2].

Tabela 1 - Distribuição das reservas, produção e consumo de gás natural no mundo.

Localidades	Reservas*	Produção	Consumo
Europa e Euroásia	62,89	35,4%	37,8%
Oriente Médio	75,91	12,4%	10,8%
Ásia Pacífico	15,39	13,4%	16%
África	14,65	7%	3,1%
América do Norte	8,87	26,7%	27,6%
América Central e Sul	7,31	5,2%	4,7%

Fonte: BP Statistics Review of World Energy (2009). *Trilhões de m³

Por outro lado, a produção mundial em 2008 atingiu 8,5 bilhões de m³/dia na média. O volume produzido (próximo do consumido) foi, portanto, de apenas 1,75% das reservas provadas mundiais [2].

Como pode ser observado, ocorrem dificuldades na implementação de projetos com viabilidade econômica, em face das grandes distâncias dos centros de consumo e altos custos associados ao transporte tradicional. O transporte do gás natural por longos percursos através de gasodutos de alta pressão ou na forma de GNL é consideravelmente cara. A transformação do gás, através de processos de conversão, em produtos mais facilmente transportáveis e de maior valor agregado é vista como uma solução promissora para o século XXI. Aliado a isto, ocorreria a diminuição da queima em poços, desperdício energético, que acarreta às empresas pressões ambientais e elevadas multas em face das novas legislações cada vez mais restritivas aos impactos ao meio ambiente. A sociedade moderna exige um parque industrial bem estruturado que atenda a demanda energética em todos os setores, de forma coerente e sustentavelmente bem definida. É inevitável, dentro do atual quadro, que as variações climáticas ocasionadas, principalmente, por fontes antropogênicas, exijam fortes mudanças na matriz energética mundial. Está previsto a redução da participação de combustíveis fósseis, aumentando por sua vez a utilização de fontes alternativas mais limpas, permanecendo no contexto deste novo cenário de forma otimizada o uso do gás natural. Dentro deste panorama, a tecnologia GTL representa uma perspectiva de melhor aproveitamento das reservas de gás natural.

O desenvolvimento da tecnologia GTL, baseado na conversão do gás natural em líquidos, não agrega somente valor. É capaz de gerar produtos que podem ser comercializados ou mesmo misturados com cargas típicas de refinaria, tornando os produtos com qualidade superior, principalmente quanto ao teor de poluentes [3]. Particularmente, no caso do óleo diesel, a emissão de material particulado composto de carbono, hidrocarbonetos aromáticos e compostos de enxofre é um fator cada vez mais preocupante. Material particulado está associado com problemas respiratórios, enquanto certos aromáticos nele contidos apresentam propriedades cancerígenas. Diminuindo o teor de enxofre, ocorre menor formação de particulados durante a combustão. Da mesma forma, quanto menor o teor de aromáticos, menor a toxidez. Essas vantagens associadas ao maior índice de cetanas (medida da qualidade do combustível) conferem ao diesel

sintético melhor eficiência, conforme pode ser visto na tabela 2, comparado com o diesel típico de refinaria (índice de cetanas na faixa de 45-50).

Tabela 2 - Características do diesel de refinaria e Fischer-Tropsch.

Propriedades	Diesel Atual	Diesel Sintético (GTL)
Enxofre (ppm)	~ 50	-
Aromáticos (% vol)	~ 11	-
Densidade (kg/cm ³) a 15°C	820-845	780-790
Nº de cetanas	> 51	> 70
T95, Max (°C)	360	342

Fonte: Petrobras (2009) e Recent advances in GTL Technologies, by R. Zennaro, Eni Technologie.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Principal

Estudar a síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de Fischer-Tropsch (FT) via utilização do gás de síntese em presença de catalisadores bimetálicos baseados em cobalto e ferro, com dimensões nanométricas, suportados em sílicas mesoporosas do tipo HMS e SBA-15. Os materiais mesoporosos têm sido mais recentemente pesquisados em decorrência de suas propriedades texturais, principalmente, alta área específica e volume de poros comparativamente aos materiais tradicionalmente utilizados como suportes. Para tal finalidade foram sintetizadas e caracterizadas, por diversas técnicas três séries de catalisadores bimetálicos suportados. Para efeito comparativo, foram também preparados catalisadores monometálicos de cobalto ou ferro suportados nas referidas sílicas mesoporosas.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Síntese das sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e HMS;
- Preparação dos catalisadores monometálicos e bimetálicos visando a incorporação de 25% em peso de teor metálico total;
- Investigação das principais características físico-químicas dos diversos suportes mesoporosos utilizados para preparo dos catalisadores, incluindo nesta etapa, avaliação dos métodos de preparação, reagentes e condições utilizadas para a síntese das diferentes sílicas mesoporosas, especialmente quanto ao uso de agentes direcionadores de estrutura;

- Estudos de caracterização dos suportes e/ou catalisadores sintetizados através de técnicas como espectroscopia por absorção atômica (**EAA**), análise termogravimétrica (**ATG**), difração de raios-X (**DRX**) e microscopia eletrônica de transmissão (**MET**);
- Avaliação do efeito do uso de diferentes suportes mesoporosos nas propriedades texturais dos catalisadores monometálicos e bimetálicos através de medidas de **fisissorção de N₂**;
- Verificação da influência do(s) metal (is) (Co, Fe e Co+Fe) na redução das nanopartículas metálicas na superfície do suporte, através de estudos de redução com temperatura programada (**RTP**) em presença de hidrogênio;
- Determinação da dispersão metálica na superfície dos diferentes suportes através da análise de **quimissorção de H₂**;
- Avaliações da composição superficial e do estado de valência das espécies presentes através da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (**XPS**).
- Avaliação das propriedades catalíticas do cobalto, ferro e de catalisadores híbridos (contendo ambos os metais) incorporados aos suportes mesoporosos na reação de Fischer-Tropsch (**testes catalíticos**).