

# 1 INTRODUÇÃO

O gás natural é composto, principalmente, de metano (até 98%) e por alguns hidrocarbonetos de maior peso molecular (de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>) além dos diluentes N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Com o uso crescente de petróleo e um aumento concomitante de reservas de gás natural, começa-se a estudar a utilização do metano como fonte de combustíveis líquidos, além das aplicações hoje já existentes como o aquecimento doméstico e a geração de H<sub>2</sub>.

Como se sabe, o gás natural proveniente de poços em alta pressão deve passar por separadores que efetuam a remoção de impurezas e hidrocarbonetos condensados. Muitos gases naturais contêm quantidades suficientes de pentano, hexano, butano e propano que garantem a instalação de uma planta para produção de GLP e gasolina natural. Estes produtos oriundos do gás natural são de qualidade superior aos resultantes dos processos de refino do petróleo.

Considerando que, em uma refinaria, só é possível extrair do petróleo no máximo 8 % de GLP, a produção deste combustível a partir do gás natural pode atingir proporções significativas do mercado, sendo mais importante ressaltar a estreita relação entre o crescimento da produção de gás natural e a produção de GLP, demonstrando que estes não são combustíveis concorrentes e que a economicidade da cadeia produtiva do gás natural é dependente da comercialização do GLP.

Dentro da perspectiva de valorização do gás natural, em nível superior ao seu uso como combustível, está o seu uso como matéria-prima alternativa para a petroquímica e alcoolquímica.

Vários produtos químicos intermediários podem ser sintetizados, direta ou indiretamente, a partir das transformações do metano. A este procedimento se dá o

nome de Química do C1. De uma maneira geral é possível dividir estes produtos em três categorias:

- Derivados diretos do metano ou de primeira geração, principalmente os clorados e o ácido cianídrico;
- Derivados de segunda e terceira gerações, principalmente baseados em produtos obtidos a partir de gás de síntese tais como metanol e amônia: os álcoois oxo, acrilatos, fosfogênio, acetaldeído, ácido acético, etileno glicol e acetato de vinila;
- Derivados de gerações superiores, que têm como origem os produtos dos dois grupos já citados.

A transformação do gás natural em produtos químicos intermediários ou combustíveis líquidos pode ser feita via rota direta ou indireta.

A rota direta envolve a reação direta do metano por oxidação ou processos de pirólise.

A pirólise é feita a alta temperatura (1200° C), produzindo misturas de acetilenos, etilenos e aromáticos. Porém, este processo requer um alto consumo de energia e a transformação a produtos líquidos é muito difícil.

Já o acoplamento oxidativo do metano é um processo em que o metano é colocado em contato com o oxigênio na presença de um catalisador a uma temperatura elevada e pressão moderada. Os produtos são etano, etileno, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Na rota indireta a produção de combustíveis líquidos ou produtos químicos intermediários é feita através da transformação de metano em gás de síntese (mistura de CO e H<sub>2</sub>) pela reação subsequente para produtos líquidos pelas rotas de Fischer-Tropsch, de produção de dimetil éter (DME) e de metanol de baixa pressão (LPM) (figura 1) (1).

Os produtos derivados da tecnologia de transformação do gás natural em líquidos (GTL) apresentam dois tipos de vantagens econômicas: i) o custo de transporte é muito menor do que o do gás natural que tem poder calorífico cerca de 1000 vezes inferior ao do petróleo, o que acarreta não apenas custos elevados para o transporte, mas também exige ativos específicos (gasodutos ou navios que transportam metano) para sua exploração; ii) Os produtos produzidos pelas unidades GTL apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, já que são produzidos a partir de um combustível limpo: o gás natural. Logo, a tecnologia de GTL proporciona um combustível limpo o que pode melhorar drasticamente a qualidade do ar (2).

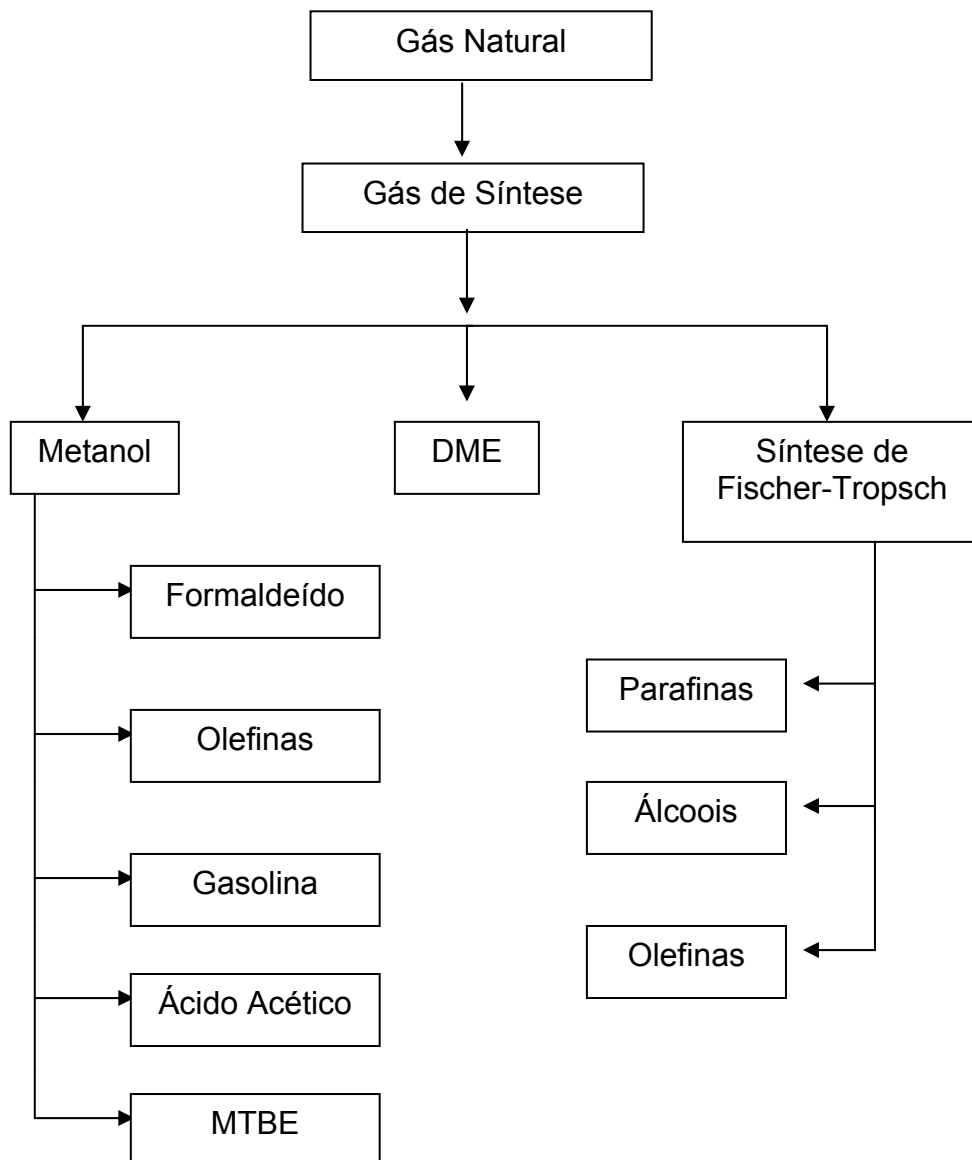


Figura 1. Rota indireta de produção de combustíveis líquidos ou produtos químicos intermediários a partir do gás natural (1).

O processo de síntese de Fischer-Tropsch foi introduzido, nos anos 1920, para a produção de combustíveis líquidos a partir de carvão. Nos anos 1950, com o desenvolvimento da indústria de petróleo, a tecnologia foi praticamente abandonada, exceto na África do Sul que, continuou a utilizá-la como fonte de petroquímicos básicos. Entretanto, nos últimos cinco anos, identifica-se como um processo de claro crescimento da tecnologia, como forma de converter gás natural em combustíveis líquidos e outros produtos.

A síntese de Fischer-Tropsch converte dois compostos,  $H_2$  e  $CO$ , em uma variedade complexa de produtos que podem ser diretamente consumidos como combustíveis, por exemplo diesel, ou produtos especiais como lubrificantes, na presença de um catalisador (1).

Em 1994, Bechtel juntamente com a empresa Amoco desenvolveu um projeto básico para a liquefação indireta de carvão usando a tecnologia avançada da síntese de Fischer-Tropsch, para produzir combustíveis líquidos transportáveis de alta qualidade. Em 1995, o estudo original foi estendido para o caso do uso do gás natural como matéria-prima, em vez de carvão, cujos resultados mostraram que neste caso uma planta de Fischer-Tropsch teria custos de capital menores e seria mais atrativa economicamente devido ao baixo custo do gás natural (3).

Durante os últimos dois anos tem havido um renovado interesse no uso da tecnologia de FT para a conversão do gás natural em produtos líquidos. Alguns dos fatores que contribuíram para isso foram:

- Um aumento das reservas de gás natural;
- A necessidade de se utilizar o gás natural em excesso;
- Pressões ambientais para que se minimize o vazamento de gases associados ao petróleo,

- Melhorias no custo efetivo da tecnologia de FT resultante do desenvolvimento de catalisadores mais ativos e melhores projetos de reatores.

Existem, hoje, vários estudos a fim de se obter resultados satisfatórios para a transformação de gás natural em produtos líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch. Vários catalisadores vêm sendo pesquisados e empregados nesta reação, visando sempre uma maior atividade e seletividade. Contudo, a complexidade do processo torna necessárias novas pesquisas e melhorias para que se alcance o potencial máximo da síntese de Fischer-Tropsch a partir do uso do gás natural como matéria-prima (4).

O objetivo deste trabalho é estudar novos catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch. Catalisadores de Co e Fe suportados em zeólita L, em suas formas básica e ácida, e na peneira molecular mesoporosa MCM- 41 foram preparadas, caracterizadas e avaliadas na reação de síntese de Fischer-Tropsch. Verificou-se a influência do tipo de suporte (micro ou mesoporoso) e de sua acidez além da fase ativa metálica (Fe ou Co) nas propriedades desses catalisadores.