

PRISCILA DIAS SILY

**EFEITO DA ADIÇÃO DE Pd E Ru SOBRE CATALISADORES
Mo/H-ZSM-5 NA CONVERSÃO DIRETA DO METANO A
HIDROCARBONETOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre. Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Barboza Passos

NITERÓI
2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PRISCILA DIAS SILY

**“EFEITO DA ADIÇÃO DE Pd e Ru SOBRE
CATALISADORES Mo/H-ZSM-5 NA CONVERSÃO
DIRETA DO METANO A HIDROCARBONETOS”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

MARÇO / 2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabio Barboza Passos
Departamento de Engenharia Química – UFF

Prof. Dr. Eduardo Hollauer
Departamento de Físico-Química - UFF

Dr. Fabio Bellot Noronha. - INT

*Aos meus pais **Nilton e Angela**, a
minha irmã **Polyana**, a minha avó
Heloisa e ao meu namorado
Douglas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Fabio pela confiança e orientação;

Aos amigos do RECAT: Elaine, Ingridy, Mônica, Sílvio, Sílvia, Carolina, Marcelo, Marcela e Bárbara pelo companheirismo.

Ao trio Juliana, Thiago e Nice pelos momentos de descontração;

Aos professores Rosenir e Mainier pelo incentivo;

Ao INT e ao NUCAT-COPPE pelos experimentos de Teste Catalítico e DRS;

A CAPES pelo apoio financeiro;

A CTPETRO, FINEP, PETROBRAS.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO I	01
INTRODUÇÃO	01
I.1 – O gás natural	01
I.2 - Referências Bibliográficas	07
CAPÍTULO II	08
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
II.1 – Conversão direta do metano	08
II.2– Conversão do metano em sistemas catalíticos sob condições não-oxidativas	09
II.3– Estudo e otimização do Sistema Catalítico	11
II.3.1 - Efeito do Suporte	17
II.3.1.1- A Zeólita ZSM-5	20
II.3.1.2- A MCM-22	21
II.4– Influência da Temperatura e da Pressão na reação	23
II.5- Redutibilidade das Espécies de Mo	26
II.6- A interação entre o Metal e o Suporte	28
II.7 - O efeito da concentração do Metal e da Acidez da Zeólita	29
II.8 - Influência da Temperatura de Calcinação	31
II.9- O Efeito da Adição de Promotores	32
II.10– Mecanismo da Reação de Desidro-aromatização do Metano	33
II.11 – Atividade Catalítica	35
II.12– Formação e Supressão de Coque	37
II.13- Referências Bibliográficas	44

CAPÍTULO III	48
MATERIAIS E MÉTODOS	48
III.1 - Preparação dos Catalisadores	48
III.2- Técnicas de caracterização	49
III.2.1 - Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (DRS)	49
III.2.2- Redução a Temperatura Programada (TPR)	51
III.2.3- Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	52
III.2.4- Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	52
III.3 – Testes catalíticos	53
III.4- Referências Bibliográficas	55
CAPÍTULO IV	56
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
IV.1 – Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (DRS)	56
IV.2- Redução a Temperatura Programada (TPR)	61
IV.3- Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	67
IV.4 – Teste catalítico	71
IV.5 – Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	76
IV.6 - Referências Bibliográficas	81
CAPÍTULO V	83
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	83
V.1 – Conclusões	83
V.2 – Sugestões	84
APÊNDICE 1	85
APÊNDICE 2	87
APÊNDICE 3	90
APÊNDICE 4	93

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA I.1 - Reservas mundiais de GN para o final de 2003
- FIGURA I.2 - Quantidade de GN disponível em terra e mar
- FIGURA II.1 – Equilíbrio termodinâmico do sistema CH_4 , C_6H_6 , C_{10}H_8
- FIGURA II.2 – Diagrama de formação de Mo_2C , CH_4 e C
- FIGURA II.3 – Comparação das atividades catalíticas entre os catalisadores
- FIGURA II.4 – DRX in situ realizado
- FIGURA II.5 – Diâmetro dos canais reto e sinuoso da H-ZSM-5
- FIGURA II.6 – Estrutura da H-ZSM-5
- FIGURA II.7 - Estrutura de poros da MCM-22
- FIGURA II.8 - Estrutura das cavidades da MCM-22
- FIGURA II.9 - Atividades dos catalisadores no início da reação realizadas
- FIGURA II.10 – Variação da taxa de formação de benzeno com a temperatura de reação
- FIGURA II.11 – Performance do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 em diferentes temperaturas
- FIGURA II.12 - Variação na formação de benzeno com variação na pressão de metano
- FIGURA II.13 - Redutibilidade dos catalisadores 2%Mo/H-ZSM-5, 10%Mo/H-ZSM-5 e ZSM-5
- FIGURA II.14 – Perfil de TPR do catalisador 3Mo/H-ZSM-5
- FIGURA II.15 – Dependência da conversão de metano e do rendimento a aromático com a razão Mo/[H+]
- FIGURA II.16 – Conversão de metano para os primeiros minutos da reação
- FIGURA II.17 – Variação da conversão de metano com a velocidade espacial
- FIGURA II.18 – Perfil de desativação do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 a 700°C
- FIGURA II.19 – Perfil de TPO do catalisador 6Mo/H-ZSM-5
- FIGURA II.20 – Perfil de TPO realizado no catalisador 2Mo/H-ZSM-5 coqueado em diferentes temperaturas
- FIGURA II.21 - Efeito da co-alimentação de CO_2
- FIGURA II.22 - Efeito da co-alimentação de CO
- FIGURA II.23 - Efeito da co-alimentação de H_2
- FIGURA II.24 - Taxa de formação de benzeno sob fluxo de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$
- FIGURA III.1 – Diagrama de energia de borda de absorção

FIGURA III.2 – Unidade de caracterização de catalisadores

FIGURA III.3 – Esquema da unidade do teste catalítico

FIGURA IV.1. – Espectro de DRS do catalisador 2Mo/H-ZSM-5

FIGURA IV.2 – Espectro de DRS do catalisador Pd/H-ZSM-5

FIGURA IV.3 – espectro de DRS do catalisador PdMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.4 – Espectro de DRS do catalisador Ru/H-ZSM-5

FIGURA IV.5 – Espectro de DRS do catalisador RuMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.6 – Espectro de DRS para o catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.7 – Determinação da Energia de Borda de Absorção para o catalisador Mo/H-ZSM-5

FIGURA IV.8 – Perfil de TPR da zeólita H-ZSM-5

FIGURA IV.9 – Perfil de TPR do catalisador Mo/H-ZSM-5

FIGURA IV.10 – Perfil de TPR do catalisador Pd/H-ZSM-5

FIGURA IV.11 – Perfil de TPR do catalisador PdMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.12 – Perfil de TPR dos catalisadores Ru/H-ZSM-5, Mo/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.13 – Perfil de TPR do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.14 – Perfil de Formação de H₂O durante a carburação

FIGURA IV.15 – Perfil de CO durante a carburação

FIGURA IV.16 – Perfil de formação de benzeno nos catalisadores

FIGURA IV.17 – Conversão de metano

FIGURA IV.18 – Velocidade de formação de benzeno

FIGURA IV.19 – Seletividade a benzeno

FIGURA IV.20 – Seletividade a eteno

FIGURA IV.21 - Seletividade a naftaleno

FIGURA IV.22 - Seletividade a coque

FIGURA IV.23 – Perfil de oxidação do catalisador Mo/H-ZSM-5

FIGURA IV.24 – Perfil de TPO do catalisador PdMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.25 – Perfil de TPO do catalisador RuMo/H-ZSM-5

FIGURA IV.26 – Perfil de TPO do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

LISTA DE TABELAS

TABELA II.1 – Conversão de Metano sob os catalisadores

TABELA II.2 – Identificação das espécies metálicas nos catalisadores por XPS

TABELA II.3 – Resultados do estudo de Lunsford et al

TABELA II.4 - Variação de metais em diferentes suportes

TABELA II.5 - Estudo realizado em diferentes tipos de zeólitas

TABELA II.6 – Estudo realizado em diferentes tipos de suportes

TABELA II.7 – Efeito da concentração de Mo

TABELA II.8 – Área BET e volume de microporos dos catalisadores de Mo.

TABELA II.9 – Efeito da temperatura de calcinação.

TABELA III.1 – Referências utilizadas nos cálculos dos espectros de DRS dos catalisadores.

TABELA IV.1 – Consumo de O₂ e Carbono oxidado o durante TPO

LISTA DE ABREVIATURAS

BET – Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller

DRS - UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy Espectroscopia com reflectância difusa no ultra-violeta visível

DRX – Difração de Raios-X

FTIR – Fourier Transformed Infra-Red

TPR – Redução à temperatura programada

TPSR – Reação superficial à temperatura programada

TPO – Oxidação à temperatura programada

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy

RESUMO

A cada ano novas reservas de gás natural vêm sendo descobertas, tornando-o uma matéria - prima abundante. Na última década, novas rotas de valorização do gás natural vem sendo estudadas, dentre elas inclui-se a conversão direta do metano, principal componente do gás natural, a hidrocarbonetos. O presente estudo teve como objetivo principal investigar os catalisadores a base de Ru, Pd e Mo suportados em H-ZSM-5, comparando a atividade, seletividade e estabilidade dos mesmos na reação de desidro-aromatização do metano. Os catalisadores estudados foram: Mo/H-ZSM-5, PdMo/H-ZSM-5, RuMo/H-ZSM-5, RuPdMo/H-ZSM-5, Pd/H-ZSM-5 e Ru/H-ZSM-5. Como técnicas de caracterização foram utilizadas: espectroscopia de reflectância difusa (DRS), redução a temperatura programada (TPR), reação a temperatura programada (TPSR) e a oxidação a temperatura programada (TPO). Para avaliação da atividade dos catalisadores foram realizados testes catalíticos. Os espectros de DRS, assim como os perfis de TPR evidenciaram a presença de espécies Mo(VI) tetraédricas isoladas no catalisador Mo/H-ZSM-5 mesmo quando os metais Pd e Ru são adicionados ao sistema. Os ensaios de TPR também evidenciaram que a adição de Pd ao catalisador Mo/H-ZSM-5 diminui a temperatura de redução deste e que há a formação de um complexo Pd-Mo. Pelos ensaios de teste catalítico, TPSR e TPO verificou-se que os catalisadores a base de Pd foram os mais seletivos para naftaleno e sofreram forte desativação. As adições de Ru ao Mo/H-ZSM-5 melhoram a atividade e a estabilidade do sistema catalítico, por evitarem a formação de coque e por provavelmente desencadearem um mecanismo de proteção da superfície do Mo₂C.

ABSTRACT

Each year, new reserves of natural gas have been discovered, and natural gas became a large source of raw material. In the last decade, new routes of valorization of natural gas have been studied, including direct conversion of methane, main component of natural gas, to hydrocarbons. The present study aimed to investigate the Ru, Pd and Mo catalysts supported in H-ZSM-5, comparing their activity, selectivity and stability in the dehydro-aromatization of methane. The tested catalysts were: Mo/H-ZSM-5, PdMo/H-ZSM-5, RuMo/H-ZSM-5, RuPdMo/H-ZSM-5, Pd/H-ZSM-5 and Ru/H-ZSM-5. As characterization techniques were employed: UV-vis diffuse reflectance (DRS), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed surface reaction (TPSR) and temperature-programmed oxidation (TPO). The catalysts were also evaluated in the test catalytic. The DRS spectra, as well as the TPR profiles evidenced the presence of isolated tetrahedral species of Mo(VI) in Mo/H-ZSM-5 catalyst even when Pd and Ru are added to the system. The TPR profiles also evidenced that Pd addition to Mo/H-ZSM-5 catalyst decreases the reduction temperature due to the formation of a Pd-Mo complex. The catalytic tests, TPSR and TPO experiments showed that Pd based catalysts were more selective to naphthalene and suffered strong deactivation. The additions of Ru to Mo/H-ZSM-5 catalysts improved the activity and stability, avoiding the carbonaceous deposit and probably due to a mechanism of protection of Mo₂C surface.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - O GÁS NATURAL

O gás natural (GN) é um combustível fóssil, basicamente uma mistura de hidrocarbonetos leves, encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. É composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades, o propano, o butano, entre outros. No estado bruto, apresenta, também, baixos teores de contaminantes, como o nitrogênio, o dióxido de carbono, a água e compostos de enxofre. Legalmente, através da definição estabelecida na Lei nº 9.478/97, GN ou Gás é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros [1].

Nos últimos trinta anos, o consumo mundial de GN cresceu mais rapidamente do que o de outros combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão. No período 1970-1997, a taxa anual de crescimento do consumo de GN atingiu 2,8% frente a taxas de 1,8% e 1,7%, respectivamente nos casos de petróleo e carvão. É interessante notar que, em 1997, estas três fontes energéticas representaram 90% do consumo mundial de energia, destacando-se o petróleo com 40%, seguido do carvão com 27% e do GN com 23% [2] Um dos fatores que favorecem o aumento da utilização do GN na matriz energética é a sua produção e o consumo, que crescem a taxas superiores do que a dos derivados de petróleo [3]. Além disso, a razão Reservas/Produção mundial do GN é de 63,4 anos enquanto que a de petróleo é de 41 anos. As reservas comprovadas de GN no mundo em trilhões de m³, segundo a BP [4], no final de 2003 podem ser visualizadas na figura I.1.

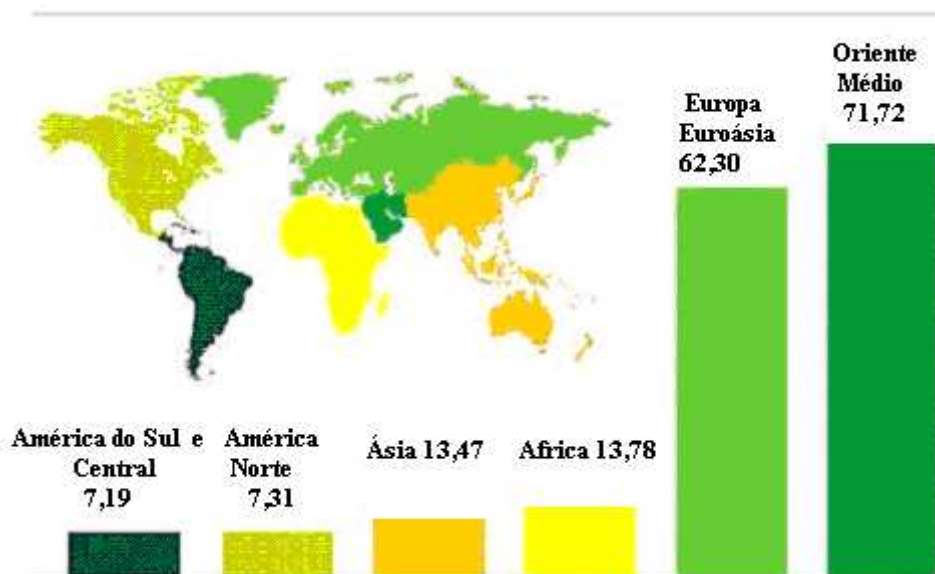


Figura I.1 – Reservas mundiais de GN no final de 2003

No Brasil, as quantidades disponíveis de GN em terra e mar entre o período de 2000 e 2004 encontram-se na figura I.2 [1].

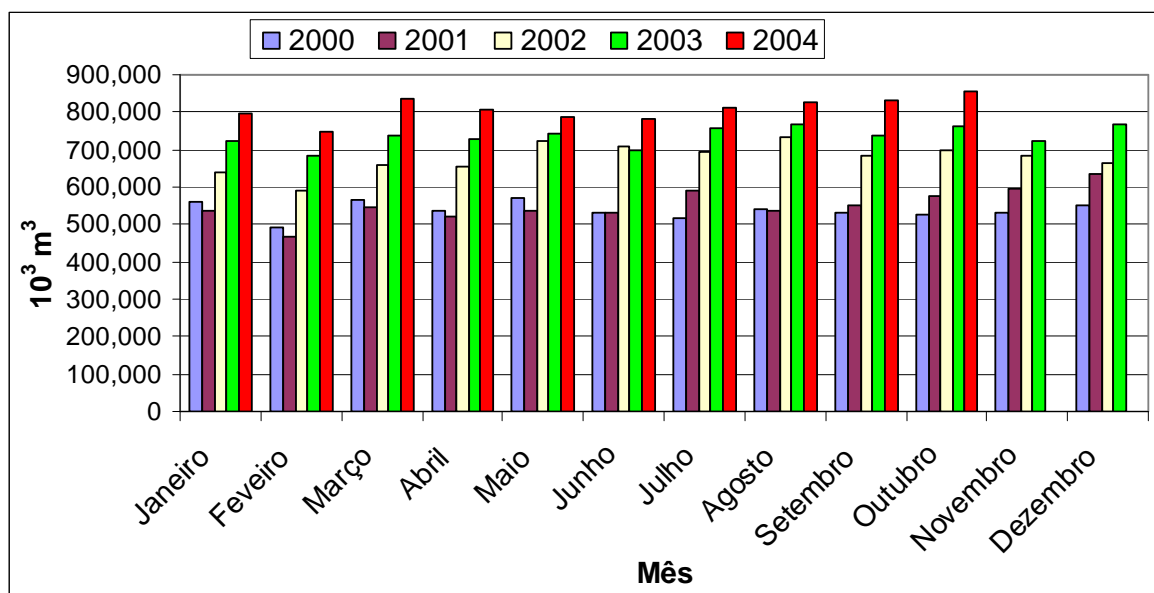


Figura I.2 – Quantidades de GN disponíveis em terra e mar

Grandes reservas de GN no Brasil encontram-se em lugares distantes dos grandes centros industriais como, por exemplo, na bacia de Urucu na Amazônia, impossibilitando

seu transporte. Como consequência há um desperdício do GN produzido, pois este é queimado ou reinjetado no próprio poço. Além disso, há que se considerar o impacto ambiental causado pela queima de GN. O desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento desse gás associado ao óleo, próximo ou no local onde é extraído, transformando-o em outros produtos químicos, que possam ser transportados com menor custo e de maior valor agregado, produziria riquezas no que seria antes descartado.

Dentre os fatores que favorecem a utilização do GN destacam-se:

- Econômico - por ser um gás, possui eficiência na queima superior ao do óleo combustível, gasolina, álcool ou diesel.
- Ambiental - a queima do GN, ou de seus derivados, gera menores quantidades de poluentes particulados e gasosos na atmosfera, além de baixo teor de enxofre.

Os principais usos do GN são:

- Fonte de energia, como combustível na alimentação direta de fornos e caldeiras, na produção de energia elétrica;
- Matéria – prima para a produção de produtos químicos básicos e combustíveis sintéticos.

Neste último, enquadra-se a tecnologia GTL (Gas to Liquid). Esta consiste na transformação do metano em frações líquidas de hidrocarbonetos, como gasolina e diesel, de qualidade superior, pois se encontram livres de compostos sulfurosos e aromáticos [5].

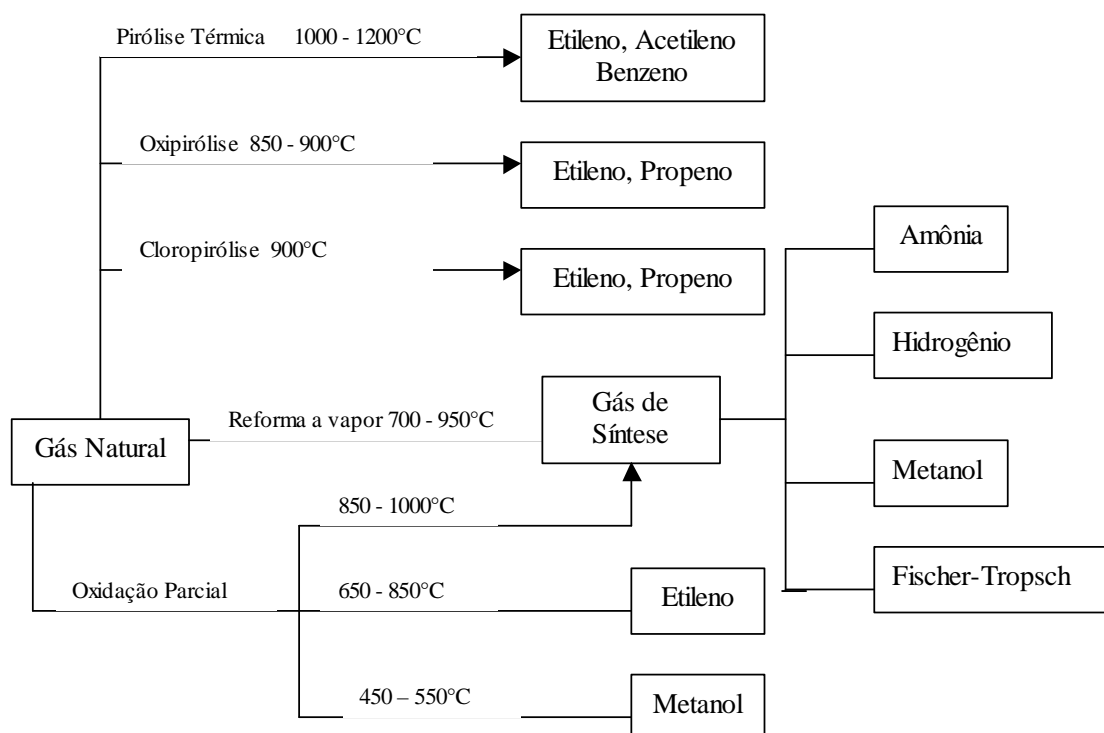
O processo GTL se dá, primeiramente, através da transformação do metano em gás de síntese, uma mistura de CO e H₂. O gás de síntese é produzido, comercialmente, através dos processos de oxidação parcial não catalítica e da reforma com vapor. O segundo passo é a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos de maior cadeia via reação de Fischer-Tropsch. Há ainda uma etapa final, o hidrocraqueamento dos hidrocarbonetos pesados em frações leves. Nota-se que esta rota de produção via gás de síntese é uma rota indireta de produção de hidrocarbonetos uma vez que o processo se dá em três etapas.

O gás de síntese é matéria prima para a produção de outros insumos químicos como a amônia e o metanol, originando outras rotas de valorização do GN como o GTO (Gas to Olefins) que consiste na conversão do GN em metanol e este em olefinas.

Como o metano, principal componente do GN, é uma molécula muito estável, os processos químicos de conversão requerem condições reacionais extremas.

Conseqüentemente, muitos dos processos ainda são inviáveis industrialmente, com exceção da reforma a vapor para a produção de gás de síntese [6].

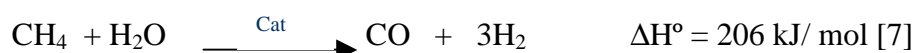
O fluxograma apresentado a seguir apresenta os principais processos químicos de transformação do GN [5]:



A grande desvantagem dos processos de conversão de GN via geração primária do gás de síntese é o seu elevado custo. Estima-se que do total de custos de uma planta GTL e GTO, 50 a 75% concentram-se na geração do gás de síntese [5].

Os principais processos de obtenção do gás de síntese são:

1. A reforma catalítica do metano com vapor:



Esta reação é muito endotérmica, necessitando, assim, de temperaturas elevadas para ocorrer. Um dos maiores problemas de se utilizar temperaturas altas é a desativação do catalisador por deposição de coque em sua superfície [8].

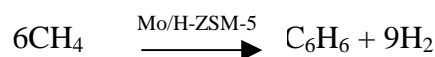
2. Oxidação parcial do metano, processo levemente exotérmico:



A principal desvantagem desse processo é a necessidade de se utilizar O_2 . Isto eleva os custos do processo, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. Além disso, a utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de N_2 .

Em vista disso, têm-se buscado rotas de conversão do metano que não passem pela geração do gás de síntese, o que diminuiria o custo do processo. Seriam estas as chamadas rotas diretas de transformação do metano e poderiam ser uma boa opção de valorização do GN. Em outras palavras, o desenvolvimento de tecnologias de transformação direta do GN significa o aproveitamento de uma matéria prima abundante e barata em insumos para indústria química de maior valor agregado, como hidrocarbonetos e H_2 , este último bastante utilizado recentemente em células a combustível.

Muitas pesquisas já vêm sendo realizadas nesse sentido. No início da década de 90 o trabalho pioneiro de Wang [9] deu início ao estudo da reação de desidro-aromatização do metano em catalisadores a base de metais de transição suportados em zeólitas ácidas como a H-ZSM-5 e a H-ZSM-11. Neste trabalho os autores passaram uma corrente de metano puro sob o catalisador Mo/H-ZSM-5. Esta é uma rota de transformação direta, e os principais produtos obtidos foram hidrocarbonetos aromáticos e H_2 , com seletividade bastante alta para benzeno. A reação de desidro-aromatização do metano está descrita na equação abaixo:



A desvantagem desta reação é a baixa conversão atingida, no máximo 12% a 700°C , e a grande formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador (coque). Entretanto a valorização do GN por esta rota compensa a baixa conversão da reação. Desenvolver um sistema catalítico que otimize a reação do ponto de vista industrial é um grande desafio e fonte de motivação de muitos trabalhos.

Após o trabalho de Wang [9], outros foram realizados no intuito de se otimizar o sistema catalítico. Dentre eles incluem-se a adição de promotores ao catalisador original Mo/H-ZSM-5 objetivando melhoras na atividade e na estabilidade do catalisador.

A adição de Pt no catalisador melhora a estabilidade do catalisador [10] enquanto que a adição de Ru melhora tanto a estabilidade quanto a atividade do catalisador [11].

O objetivo desta dissertação foi estudar o efeito da adição dos metais nobres Pd e Ru ao sistema catalítico original Mo/H-ZSM-5. As adições destes metais foram feitas baseadas nos efeitos benéficos obtidos em outros estudos com a adição de Pt e Ru ao catalisador Mo/H-ZSM-5, que é tido como referência. Foram estudados os catalisadores Mo/H-ZSM-5, RuMo/H-ZSM-5, Ru/H-ZSM-5, PdMo/H-ZSM-5, Pd/H-ZSM-5 e RuPdMo/H-ZSM-5.

No capítulo 2 será apresentada a revisão bibliográfica da literatura, onde são discutidos os trabalhos já publicados que modificam e otimizam o sistema catalítico. No capítulo 3 estão listados os materiais e métodos utilizados nas técnicas de caracterização dos catalisadores tais como: DRS, TPR, TPSR e TPO além de descrever a aparelhagem e os métodos utilizados no teste catalítico. No capítulo 4 serão apresentados os resultados bem como as discussões destes e por fim no capítulo 5 as conclusões e sugestões.

I.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Disponível em http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp
- [2] Disponível em <http://www.bndes.gov.br>- informe infra estrutura 04/1999
- [3] Disponível em <http://www.bndes.gov.br> - BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 12, p. 135-160, set. 2000.
- [4] Disponível em <http://www.bp.com/sectiongenericarticle>.
- [5] AASBERG, P.K., CHRISTENSEN, T.S., NIELSEN, C.S., DYBKJAER, I. “Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications” *Fuel Processing Technology*. v.83, pp. 253– 261. 2003.
- [6] ZAMAN, J. “Oxidative processes in natural gas conversion” *Processing Technology* v.58, pp. 61–8. 1999.
- [7] PENA, M.A., GOMEZ, J.P., FIERRO, J.L.G. “New catalytic routes for syngas and hydrogen production” *Applied Catalysis A: General* v. 144, pp. 7-57. 1996.
- [8] OLIVEIRA, E.R., “Oxidação parcial do metano em catalisadores Pt/Ce-ZrO₂”, 2002. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2002.
- [9] WANG,L., TAO, L., XIE, M., XU, G.“Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidative conditions” *Catalysis Letters*, v.21, pp. 35-41, 1993.
- [10] CHEN, L., LIN, L., XU, Z., LI, X., ZHANG, T. “Dehydro-oligomerization of Methane to ethylene and Aromatics over Molybdenum/H-ZSM-5 Catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 157, 190-200, 1995.
- [11] SHU, Y., XU, Y., WONG, S.T., WANG, L., GUO, X. “ Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/H-ZSM-5 catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 170, 11-19, 1997.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – CONVERSÃO DIRETA DO METANO

O metano é uma molécula orgânica extremamente estável com quatro ligações simples C-H com energia de ligação em torno de 435 kJ.mol^{-1} a 298 K, sendo, portanto, bastante inerte [1].

A conversão direta do metano em insumos químicos de maior valor agregado tem se mostrado um dos maiores desafios no campo da catálise nos últimos tempos, e uma boa opção de aproveitamento do gás natural. Para tanto existem duas rotas de conversão que não passam pelo gás de síntese:

- Acoplamento oxidativo do metano (OCM), para obtenção de C_2 ;
- Desidro-aromatização do metano a aromáticos;

No atual estágio de desenvolvimento, o acoplamento oxidativo do metano possui baixa seletividade para hidrocarbonetos e baixos rendimentos, além de gerar CO e CO_2 em excesso [2].

Uma maneira de tentar evitar a combustão completa do metano, na conversão direta, é a utilização de condições não-oxidativas para a realização da reação. Dessa forma pode-se maximizar a seletividade para hidrocarbonetos, em especial aromáticos.

O processo de desidro-aromatização do metano possui a vantagem de ser mais seletivo, e o principal produto, benzeno, é de fácil separação do metano [3]. Por outro lado, esta rota é menos favorável termodinamicamente. O maior problema desta reação é a forte desativação do catalisador devido à formação de coque na sua superfície. Entretanto, mesmo com os problemas mencionados acima, esta rota é uma ótima opção de valorização do GN, e amenizar a desativação do catalisador é o objetivo de diversos trabalhos.

A transformação direta do metano em temperaturas abaixo de 500°C não é favorável. A conversão de equilíbrio a 700°C é de aproximadamente 12% e a temperatura mínima de conversão do metano a benzeno por pirólise é em torno de 900°C [4]. A figura

II.1 mostra o equilíbrio termodinâmico do sistema CH_4 , C_6H_6 , C_{10}H_8 e outros aromáticos a 1 atm [4].

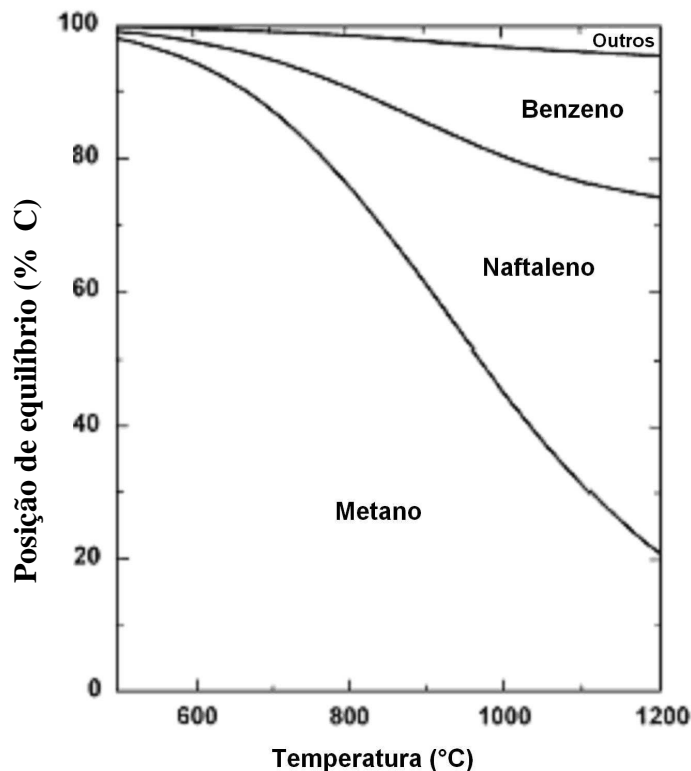


Figura II.1 – Equilíbrio termodinâmico do sistema CH_4 , C_6H_6 , C_{10}H_8 e outros [4]

II.2– CONVERSÃO DO METANO EM SISTEMAS CATALÍTICOS SOB CONDIÇÕES NÃO-OXIDATIVAS

Na década de 90, Wang et al. [5], através de seu trabalho pioneiro, realizaram a conversão direta do metano a benzeno através da reação de desidro-aromatização. Para tanto, eles compararam a atividade dos catalisadores H-ZSM5, Mo/H-ZSM5 e Zn/H-ZSM5, passando uma corrente de metano puro a 700°C e 1 atm. Foram utilizadas zeólitas de razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) iguais a 50 e 25. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela II.1.

Tabela II.1 - Conversão de metano sob os catalisadores H-ZSM-5, Zn/H-ZSM-5 e Mo/H-ZSM-5 a 700°C [5].

Catalisador	Razão SiO₂/Al₂O₃	Conversão de metano (%)	Seletividade a Benzeno (%)
H-ZSM5	25	1.4	100
	50	1.0	100
Zn/H-ZSM5	25	3.0	100
	50	2.3	100
Mo/H-ZSM5	25	4.4	100
	50	7.2	100

Pelos resultados, observa-se que a adição dos metais à zeólita aumentou consideravelmente a conversão do metano. Comparando os catalisadores de Zn e Mo verifica-se que o Mo possui atividade catalítica bastante superior. Para os catalisadores Zn/H-ZSM-5 e H-ZSM-5 observa-se que a zeólita de menor SAR (25) acarretou em conversões de metano superiores. Entretanto, para o catalisador Mo/H-ZSM-5 a zeólita de maior SAR (50) obteve maior conversão de metano.

Neste estudo há um erro em relação à seletividade a benzeno calculada pelos autores. Eles não levaram em consideração a formação de coque no balanço de carbono da reação. Nos trabalhos posteriores [6] foram feitas correções no cálculo da seletividade levando-se em conta a formação de coque através da adição de um inerte, como Ar ou N₂, junto à corrente de alimentação de metano. Assim, as seletividades reais para benzeno giram em torno de 60 a 80%.

O maior problema da reação é a forte desativação do catalisador devido à formação de depósitos de carbono (coque) em sua superfície, fato que passou a ser motivo da realização de diversos trabalhos.

Estudos foram realizados no intuito de se melhorar o sistema catalítico e otimizar a reação de desidro-aromatização do metano e evitar a sua desativação. Esses estudos focalizaram-se principalmente em:

- Modificação do metal;
- Adição de promotores;
- Variações do suporte e da SAR;
- Variações na temperatura e na pressão da reação.

Com os trabalhos já realizados, verificou-se que o sistema catalítico possui um caráter bifuncional [6-8], em que tanto o metal quanto a zeólita são responsáveis pela atividade catalítica. O precursor metálico é responsável pela ativação do metano e pela formação de uma espécie intermediária C_2 . Nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita ocorre a reação de oligomerização do intermediário, com posterior formação de benzeno e outros derivados como o naftaleno e o tolueno.

II.3– ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA CATALÍTICO

Com o objetivo de se averiguar o melhor agente para a reação de desidroaromatização do metano, testes catalíticos foram realizados utilizando-se diferentes metais suportados na zeólita H-ZSM-5 [7-12]. Lunsford e colaboradores [7, 8] compararam a conversão do metano a benzeno, a $750^{\circ}C$ e 1 atm, sob os catalisadores Mo, Fe, Cr, W, V/H-ZSM-5, com SAR igual a 25, contendo 2% em peso do metal. Os catalisadores foram preparados por dois métodos diferentes: impregnação úmida do suporte e troca iônica no estado sólido. No primeiro método foi utilizada uma solução aquosa de um sal precursor do metal, enquanto que no segundo foi utilizado o cloreto do respectivo metal e este foi misturado diretamente na zeólita. Além disso, alguns testes foram feitos com pré-tratamento do catalisador passando-se uma corrente de CO a $500^{\circ}C$ por 6 horas nos catalisadores.

Concluiu-se que a reação ocorreria em duas fases: na primeira, seria formada a fase ativa através da redução do metal pelo metano. A molécula de metano seria ativada e os produtos principais observados seriam o CO, CO_2 , H_2O e eteno, sendo este último considerado um intermediário. Já na segunda fase ocorreria, principalmente, a formação dos hidrocarbonetos aromáticos nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita através de reações de ciclização do intermediário. Nesta fase não haveria mais formação considerável de CO, CO_2 e H_2O .

Os catalisadores testados apresentaram as mesmas características quanto às fases de reação, e todos foram capazes de ativar o metano, porém a atividade catalítica foi decrescente na seguinte ordem: $Mo > W > Fe > V > Cr$.

Neste mesmo estudo, foi utilizada a espectroscopia de fluorescência de raios X (XPS) para a identificação das espécies presentes nos catalisadores, desde a calcinação até a formação da fase ativa. Após a incorporação dos metais à zeólita os catalisadores foram calcinados. Após a calcinação, observou-se que os metais encontram-se nos seus mais elevados estados de oxidação, sob a forma de óxidos, na superfície da zeólita. Verificou-se também, que quando em contato com o metano, durante a primeira etapa da reação, os metais são reduzidos dando origem à fase ativa. Os catalisadores, os óxidos presentes após a calcinação e as respectivas fases ativas estão apresentados na tabela II.2.

Tabela II.2– Identificação das espécies metálicas nos catalisadores por XPS [8].

Catalisador	Catalisador Calcinado	Fase ativa
Mo/H-ZSM-5	MoO ₃	Mo ₂ C
Fe/H-ZSM-5	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Cr/H-ZSM-5	CrO ₃	Cr ₂ O ₃
W/H-ZSM-5	WO ₃	WO ₂
V/H-ZSM-5	V ₂ O ₅	V ₂ O ₃

O melhor método de preparação dos catalisadores foi o de impregnação úmida do suporte. Segundo os autores, há uma diminuição dos sítios ácidos de Bronsted da zeólita causada pelo método de troca iônica no estado sólido. Durante a preparação pela troca iônica, o cloreto do respectivo metal reage com os prótons ácidos da zeólita formando o gás HCl, diminuindo a sua acidez. Estes sítios ácidos de Bronsted são os responsáveis pela oligomerização do intermediário C₂ nos canais da zeólita. Portanto, uma diminuição desses sítios ácidos é prejudicial para a reação. No método de impregnação úmida o metal se encontra, principalmente, na superfície externa da zeólita sob a forma de óxido, e não interfere consideravelmente em sua acidez, causando atividade catalítica superior. Os resultados do estudo realizados por Lunsford et al. estão apresentados na tabela II.3.

Tabela II.3 – Resultados do estudo de Lunsford et al [7]

Metal	Método de preparação ^a	Presença de CO ^b na alimentação	Metano		Seletividade Máxima (%)		
			Conversão (%) ^c	Taxa ^d	Benzeno	Naftaleno	Hidrocarbonetos alifáticos
Mo	SOL	Sim	2,6	6,0	71,5	0,0	31,7
		Não	7,5	17,4	71,2	5,9	32,6
	IMP	Sim	7,6	17,7	78,4	8,6	13,1
		Não	7,9	18,3	72,2	13,6	21,8
Fe	SOL	Sim	0,8	1,2	0,0	0,0	17,7
		Não	3,9	5,4	45,5	0,0	31,7
	IMP	Sim	4,1	5,7	61,8	3,7	19,4
		Não	4,1	5,7	73,4	16,1	22,1
V	SOL	Sim	0,6	0,6	35,4	0,0	20,1
		Não	0,6	0,6	35,5	0,0	19,1
	IMP	Sim	0,6	0,6	63,1	0,0	19,8
		Não	3,2	3,9	31,6	6,3	20,4
Cr	SOL	Sim	0,2	0,3	0,0	0,0	20,1
		Não	0,5	0,6	28,2	0,0	64,9
	IMP	Sim	0,3	0,3	19,4	0,0	58,6
		Não	1,1	1,5	72,0	3,7	26,7
W	SOL	Sim	0,3	1,5	0,0	0,0	12,7
		Não	2,3	10,2	40,6	0,0	18,5
	IMP	Sim	0,7	3,0	0,0	0,0	16,9
		Não	2,4	10,8	50,8	0,0	20,1

^aSOL, preparado via troca iônica no estado sólido; IMP, preparado via impregnação

^b pré-tratamento a 500°C por 6 h.

^c após 3 horas de reação

^d Taxa de reação (Moléculas de metano reagidas/átomo de metal/h)

Em outros trabalhos os catalisadores 5% Re/H-ZSM-5 [9], 2%Mo na forma de K₂MoO₄/H-ZSM-5 [10], 3%W/H-ZSM-5 [11] e 10%Re/H-ZSM-5 [12] foram testados e comparados em diferentes temperaturas e pressões. Os resultados encontram-se resumidos na tabela II.4.

Tabela II.4 – Variações de metais em diferentes suportes [9-12]

Catalisador	Condições reacionais	Conversão de metano (%)	Ref.
2% K ₂ MoO ₄ /H-ZSM-5	750°C / 1 atm	6,3	[10]
2% K ₂ MoO ₄ /H-ZSM-5	700°C / 1 atm	5,3	[10]
2% K ₂ MoO ₄ /H-ZSM-5	650°C / 1 atm	2,5	[10]
5% Re/H-ZSM5	700°C / 3 atm	7,0	[9]
10% Re/H-ZSM-	700°C / 3 atm	6,0	[12]
10% Re/H-ZSM-5	750°C / 3 atm	10,0	[12]
3% W/H-ZSM5	800°C/1 atm	19,5	[11]

Observa-se que o catalisador 3% W/H-ZSM5 apresentou maior conversão de metano, porém a temperatura utilizada foi mais alta, 800°C [11]. A mesma tendência ocorre nos catalisadores de Re e Mo, onde as temperaturas mais altas acarretam em maiores conversões, mas, como será discutido adiante, temperaturas altas implicam em maior desativação do catalisador devido a maior formação de coque. Os metais Mo, W e Re estão entre os mais efetivos para a reação de desidro-aromatização do metano.

Segundo a literatura [7, 8], o melhor método de preparação do catalisador a base de Mo é a impregnação úmida da zeólita com o sal precursor heptamolibdato de amônia (NH₄)₆Mo₇O₂₄. Após a impregnação, o catalisador é seco em estufa e depois calcinado a 500°C. Este método de preparação dá origem a MoO₃ disperso na superfície do catalisador e no interior da zeólita. Durante a reação parte dessas espécies são reduzidas pelo metano dando origem à fase ativa [6].

Como dito anteriormente, a fase ativa do catalisador de Mo é o carbeto de molibdênio, β-Mo₂C. Esta espécie é formada durante as primeiras horas de reação por redução do MoO₃ pelo metano. Esta fase de formação do carbeto é chamada de carburação, e não há formação de hidrocarbonetos aromáticos [7].

Um problema freqüente encontrado na carburação é a deposição de carbono amorfo (coque) ou grafite na superfície do catalisador, sendo esta a principal causa de desativação. Um método de controle de formação do coque durante a carburação é o uso de uma corrente de CH₄/H₂ ao invés de CH₄ puro, desta forma minimiza-se a quantidade de coque formado [13]. A carburação é feita elevando-se a temperatura da ambiente até a de reação

mantendo-se nesta por aproximadamente 2 horas, tempo necessário para formação do carbetos. Após este procedimento o fluxo de H_2 é cortado ficando apenas o de CH_4 puro, dando-se início a reação. A quantidade de carbono amorfo formado no catalisador depende da razão H_2/CH_4 usada bem como da temperatura de carburação, conforme pode ser observado pelo diagrama da figura II.2 [13]. Utilizando-se 20% CH_4/H_2 entre 600-900K, por exemplo, as fases principais são o CH_4 e o Mo_2C .

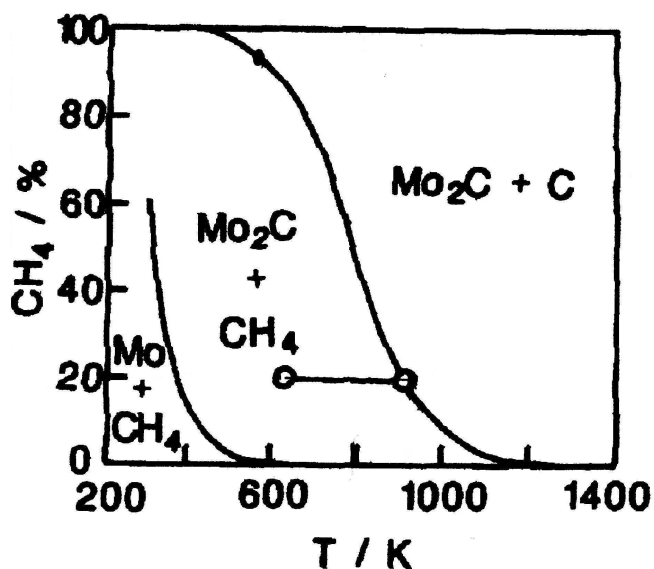


Figura II.2 – Diagrama de formação de Mo_2C , CH_4 e C [13].

Existem dois tipos de carbetos ativos para a reação: $\alpha-MoC_{1-x}$ e $\beta-Mo_2C$. O primeiro é metaestável e possui estrutura cúbica de face centrada. O segundo tipo é estável termodinamicamente e possui estrutura hexagonal de empacotamento denso. A formação destes carbetos depende do tipo de reagente utilizado na carburação. Bouchy et al. [14] sintetizaram e compararam a atividade destes dois tipos de carbetos em catalisadores Mo/H-ZSM-5 a 700°C. Para a formação do catalisador $\alpha-MoC_{1-x}/H-ZSM-5$, 10%, em peso, partiu-se do $MoO_3/H-ZSM-5$ que foi ativado a 623 K sob hidrogênio/*n*-butano ($v/v = 11/1$, 63ml/min) por 24 horas. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 823 K a taxa de 5K/min. A 823 K o gás foi trocado por metano puro (16.7 ml/min) e a temperatura aumentada para 973 K a uma taxa de 5K/min. Para a formação $\beta-Mo_2C/H-ZSM-5$, partiu-se também do catalisador 10% $MoO_3/H-ZSM-5$, e o gás carburante utilizado foi uma corrente de CH_4/H_2 ($v/v=1/11$, 63 ml/min). A temperatura foi aumentada de 298 a 973 K a taxa de 5K/min. O teste catalítico foi realizado a 700°C e a pressão atmosférica sob

corrente de metano puro (16.7 ml/min). O catalisador α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{H-ZSM-5}$ apresentou maior atividade catalítica e menor desativação, como pode ser visto na figura II.3. De acordo com os autores, no catalisador α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{H-ZSM-5}$ formou-se um tipo de coque mais leve, já que este catalisador foi menos seletivo para naftaleno, o qual seria um precursor de um tipo de coque mais pesado, que seria formado na superfície externa da zeólita, bloqueando seus canais e causando a desativação do catalisador. O catalisador β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{H-ZSM-5}$ foi mais seletivo para naftaleno do que o α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{H-ZSM-5}$ e, segundo os autores, teve maior formação de coque pesado, apresentando maior desativação.

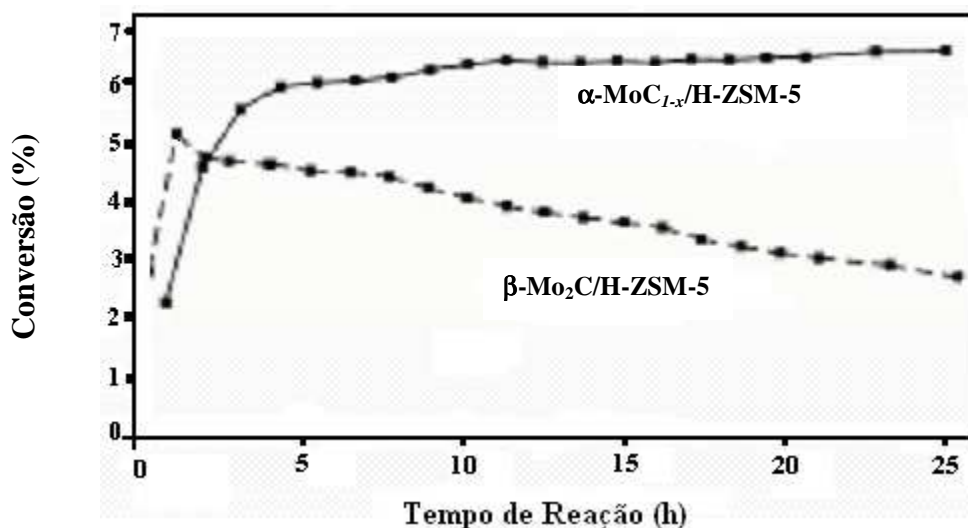


Figura II.3 – Comparação das atividades catalíticas entre os catalisadores β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{H-ZSM-5}$ e α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{H-ZSM-5}$ [14].

Neste mesmo trabalho [14], os autores também acompanharam a formação de β - Mo_2C a partir de MoO_3 puro por DRX *in situ* de 863 a 983 K. O resultado pode ser visto na figura II.4. Os autores observaram que redução do Mo (VI) passa pelos seguintes estágios durante a carburação:



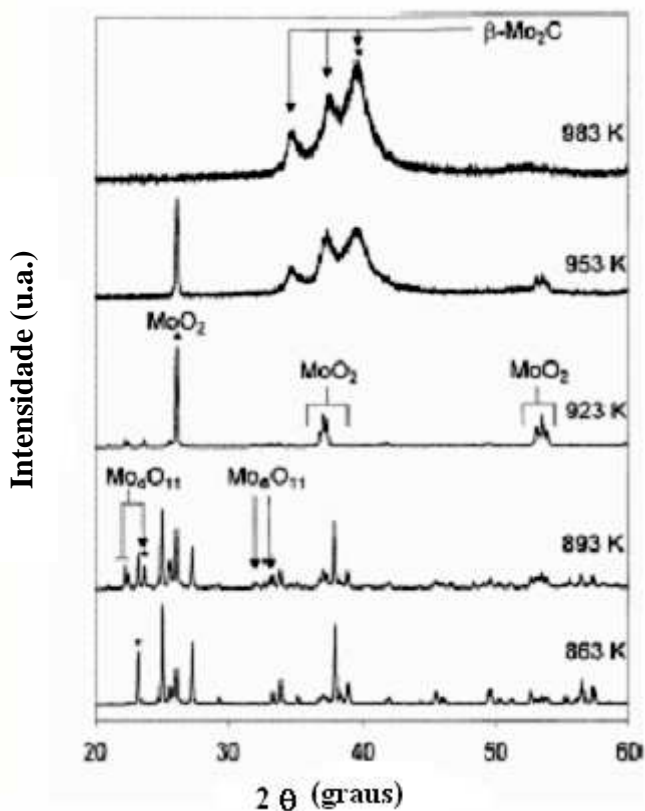


Figura II.4 – DRX in situ realizado por Bouchy et al [14].

II.3.1 - EFEITO DO SUPORTE

Zhang et al.[15] realizaram o teste catalítico, a 700°C e pressão atmosférica, em catalisadores contendo 3% em peso de Mo, suportado em diferentes tipos de zeólitas: H-ZSM-5 (SAR=25 e 50), H-ZSM-8 (SAR=50), H-ZSM-11 (SAR=25 e 50), H-β (SAR=50), H-MCM-41 (SAR=50), H-MOR, H-X, H-Y, H-SAPO-5 H-SAPO-11 e H-SAPO-34. Para estas últimas zeólitas não foram especificados os valores de SAR. Os valores de conversão e seletividades foram tomados para a primeira hora de reação e estão apresentados na tabela II.5.

Tabela II.5– Estudo realizado por Zhang et al. [15] em diferentes tipos de zeólitas

Suporte	Conversão de Metano (%)	Seletividade (%) (Sem consideração do coque)		
		Benzeno	C ₂	CO
H-ZSM-5 (SAR=50)	5,9	91,3	4,5	4,2
H-ZSM-5 (SAR=25)	6,9	90,8	4,3	4,9
H-ZSM-8	4,11	86,7	3,9	9,4
H-ZSM-11 (SAR=25)	8,0	90,9	5,5	3,6
H-ZSM-11 (SAR=50)	7,61	91,6	5,3	3,1
H-β	3,11	80,4	8,8	10,8
H-MCM-41	0,9	80,1	8,7	11,2
H-SAPO-34	0,6	72,9	10,1	17
H-MOR	0,8	0	72,3	27,7
H-X	0,7	0	70,1	29,9
H-Y	0,7	0	80,2	19,8
H-SAPO-5	-	-	-	-
H-SAPO-11	-	-	-	-

Para o catalisador Mo/H-ZSM-11 foi obtida uma conversão de metano de 8% e seletividade para benzeno de 90,9%, enquanto que para o Mo/H-ZSM-5 obteve-se 6,9 e 90,8% respectivamente. Não houve consideração de coque nos cálculos de seletividade. Ambas as zeólita possuíam SAR iguais a 25 e, entre os testados, foram os mais adequados para a reação. Com este estudo foi comprovado, também, que o suporte ideal para a reação deve apresentar um sistema bidimensional de canais, com diâmetro de poros compatível com o diâmetro dinâmico do benzeno: 6Å. Zeólitas com este tamanho de poros facilitam a saída por difusão do benzeno formado em seus canais, caso dos suportes H-ZSM-11 e H-ZSM-5.

Em outro estudo, Liu et al. [6] compararam o desempenho de catalisadores a base de Mo sobre os suportes: H-ZSM-5, Mordenita, USY, Al₂O₃, SiO₂ e FSM-16, onde este

último é um silicato mesoporoso. O teste catalítico foi realizado a 700°C e pressão atmosférica e vazão de metano igual a 7,6 mL/min. Os dados foram colhidos após cerca de 40 minutos do início da reação. Em todos os casos, o molibdênio estava presente a 3% em peso nos suportes. Os resultados encontram-se resumidos na tabela II.6. Neste estudo, o catalisador Mo/H-ZSM-5 apresentou o melhor resultado tanto em termos de conversão de metano quanto em relação a seletividade a hidrocarbonetos, em especial benzeno.

Tabela II.6 – Estudo realizado por Liu et al. [6] em diferentes tipos de suporte

Catalisador	Conv. (%)	Seletividade			Distribuição de HC (%)			
		HC	Coque	CO	C ₂	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₁₀ H ₈
3%Mo/HZSM-5 (Si/Al = 79)	9,4	62,8	36,1	1,1	4,5	65,2	3,3	26,9
HZSM-5 (Si/Al=79)	0,7	12,1	80,8	7,1	82,1	17,9	0,0	0,0
3%Mo/Mordenita	7,3	7,8	83,1	9,1	44,4	53,2	0,0	0,0
3%Mo/USY	6,4	13,2	84,3	2,4	16,9	79,8	3,3	0,0
3%Mo/Al ₂ O ₃	7,4	6,2	88,9	4,9	33,8	63,8	2,4	0,0
3%Mo/SiO ₂	5,3	11,5	86,6	1,9	18,6	75,8	3,2	2,4
3%Mo/FSM-16 (2,7 nm)	6,8	9,0	87,7	3,3	24,8	73,4	1,8	0,0
3%Mo/FSM-16 (2,7nm, Si/Al=20)	6,6	8,4	89,0	2,5	20,0	77,3	2,8	0,0
3%Mo/FSM-16 (2,7 nm, Si/Al=15)	5,9	7,8	87,5	4,8	21,9	75,4	2,7	0,0
3%Mo/FSM-16 (4,7 nm)	6,2	11,2	86,1	2,6	24,0	73,6	2,4	0,0

Mais recentemente, Ma et al. [16] testaram como suporte o H-MCM-22, que é considerado um material zeolítico com canais mais abertos do que a H-ZSM5. Os

catalisadores testados continham 6% em peso de Mo. O catalisador Mo/H-MCM-22 apresentou melhor performance frente ao Mo/H-ZSM-5, com maiores conversões de metano e seletividade para aromáticos. Este resultado deve-se à estrutura de poros mais aberta da H-MCM-22 que facilita a saída dos produtos formados. Após os estudos apresentados, conclui-se que as zeólitas H-MCM-22, H-ZSM5 e H-ZSM-11 estão entre os suportes mais efetivos para a reação.

II.3.1.1- A ZEÓLITA ZSM-5

As zeólitas são materiais porosos também conhecidos como peneiras moleculares. São constituídas basicamente por átomos de silício e alumínio. A célula unitária pode ser representada por $M_{(x/n)}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]H_2O$, onde M é um cátion metálico que pode ser trocado. A estrutura espacial da zeólita é formada por tetraedros de átomos de oxigênio, com átomos de silício e alumínio no meio. O silício possui carga +4 e o alumínio carga +3, gerando uma deficiência de cargas positivas que é compensada pela incorporação de prótons ou cátions, metálicos ou não, em sua estrutura. Uma característica importante das zeólitas é a razão entre os átomos de silício e alumínio, Si/Al, conhecida como SAR. A força ácida da zeólita diminui com o aumento da SAR, assim como a sua capacidade de troca iônica [17].

A ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) foi primeiramente sintetizada nos laboratórios da Mobil. Possui estrutura cristalina ortogonal e dois sistemas de canais elípticos, sendo um retilíneo e o outro sinuoso. Os canais são formados por anéis de 10 átomos de oxigênio com diâmetros de 5,3 x 5,6 Å (reto) e 5,1 x 5,5 Å (sinuoso) [15]. Quando o cátion de compensação é um próton, a zeólita fica na forma H-ZSM-5, com grande acidez de Bronsted. A estrutura da ZSM-5 pode ser visualizada nas figuras II.5 e II.6 [18].

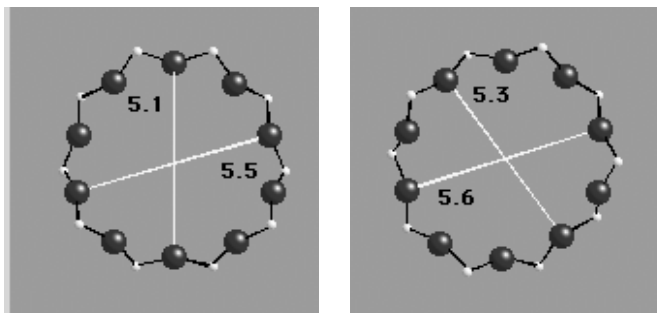


Figura II.5 – Diâmetro dos canais reto e sinuoso da H-ZSM-5

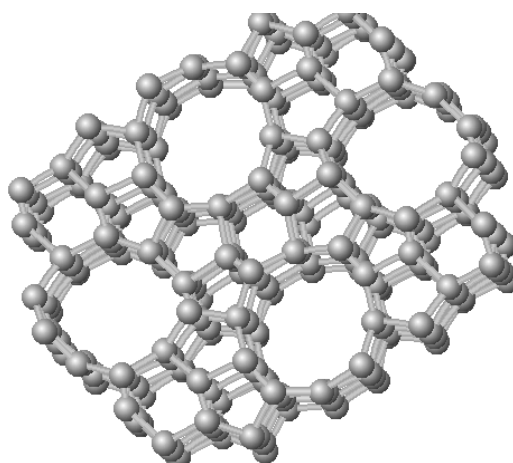


Figura II.6 – Estrutura da H-ZSM-5

II.3.1.2- A MCM-22

MCM-22 é um material zeolítico sintético. Sua estrutura é formada por dois sistemas de poros independentes [19]. Um deles é formado por dois canais sinuosos que formam poros com diâmetro efetivo de anéis de 10 membros de oxigênio, mostrado na figura II.7.



Figura II.7 -- Estrutura de poros da MCM-22 [19].

O outro sistema de poros é composto por cavidades de diâmetro interno de 7.1 Å, formadas por anéis de 12 membros e altura de 18.2 Å, conforme ilustrado na figura II.8 [19]:

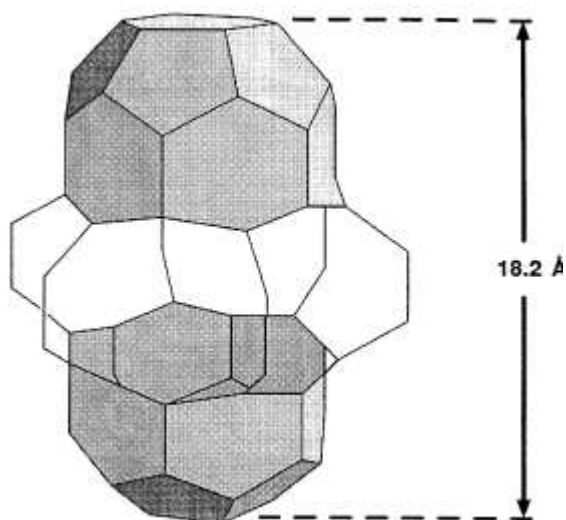


Figura II.8 - Estrutura das cavidades da MCM-22

Portanto, a MCM-22 pode se comportar tanto como uma zeólita com abertura de anéis de 10 membros quanto de 12. Ambos os sistemas de poros são acessíveis por aberturas de anéis de 10 membros de oxigênio. Além disso, a MCM-22 possui uma estrutura mais aberta do que a ZSM-5 [12]. Isto facilita tanto a difusão interna dos reagentes quanto a saída dos produtos formados [12].

II.4– INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO NA REAÇÃO

Ichikawa et al. [12] compararam as atividades dos catalisadores 6% Mo/H-ZSM-5, 6% Mo/H-MCM-22, 10% Re/H-ZSM-5 e 10% Re/H-MCM-22 a 3 atm, 700°C (A) e 750°C (B), como mostrado na figura II.9, onde as conversões foram medidas nos primeiros instantes da reação. As barras brancas representam o benzeno e as hachuradas o naftaleno:

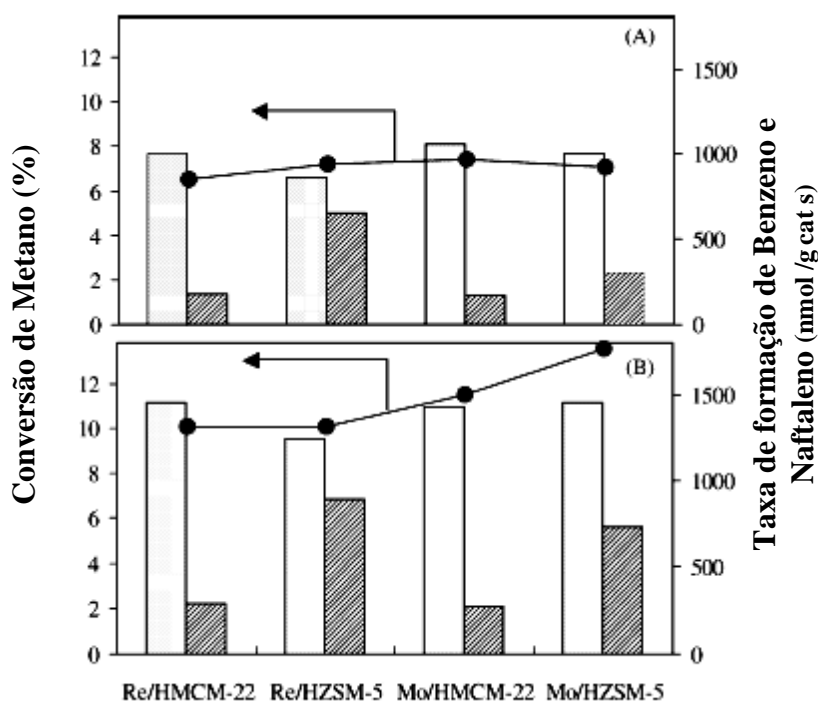


Figura II.9 - Atividades dos catalisadores no início da reação realizadas por Ichikawa [12]

As conversões de metano foram superiores a 750°C, porém a formação de coque sob o catalisador também foi maior. Eles observaram ainda que os catalisadores suportados em H-MCM-22 apresentaram maior seletividade para benzeno do que para naftaleno, comparado aos suportes H-ZSM-5, o que pode ser atribuído à estrutura da H-MCM-22.

No mesmo estudo, os autores verificaram como a estabilidade do catalisador varia com a temperatura. Na figura II.10 são mostradas as variações da taxa de formação de benzeno com o tempo de reação para duas temperaturas: 750°C (A) e 800°C (B), para os catalisadores de Mo e Re suportados em H-ZSM-5 e H-MCM-22. Temperaturas mais altas

acarretam em maiores taxas de formação iniciais, porém há maior desativação por maior deposição de coque nos catalisadores. A 800°C os catalisadores sofreram maior desativação, entretanto os catalisadores suportados em H-MCM-22 mostraram-se mais resistentes do que os catalisadores suportados em H-ZSM-5.

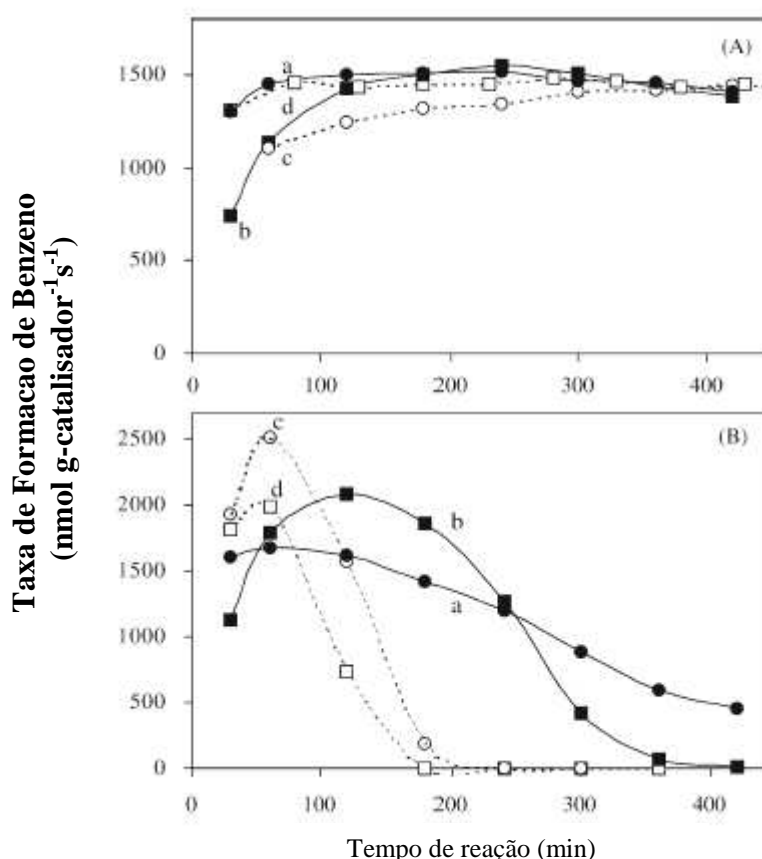


Figura II.10 – Variação da taxa de formação de benzeno com a temperatura de reação (a) 10%Re/H-MCM22, (b) 6%Mo/H-MCM-22, (c) 10%Re/H-ZSM-5 e (d) 6% Mo/H-ZSM-5 sob 3 atm e vel. espacial 2700mlg_{cat}⁻¹h⁻¹. (A) 750°C e (B) 800°C.

Tan et al. [20] estudaram o efeito da variação de temperatura na reação no catalisador 2%Mo/H-ZSM-5, a pressão atmosférica e nas temperaturas: 600, 650, 700 e 770°C, conforme pode ser visto pela figura II.11. À temperatura de 770°C foi observada a maior conversão, em torno de 9%, porém, também, verificou-se uma desativação bem mais acentuada nas primeiras 4 horas de reação, chegando a valores de conversão bem próximos de zero. Às temperaturas de 600 e 650°C, conversões iniciais baixas foram observadas,

porém com uma desativação muito menor. À 700°C a conversão girou em torno de 6% e caiu para 4% em 6 horas de reação.

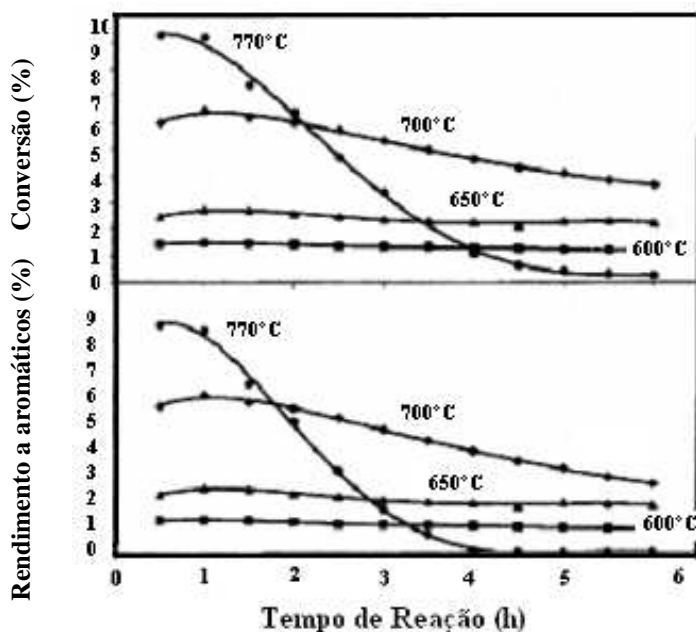
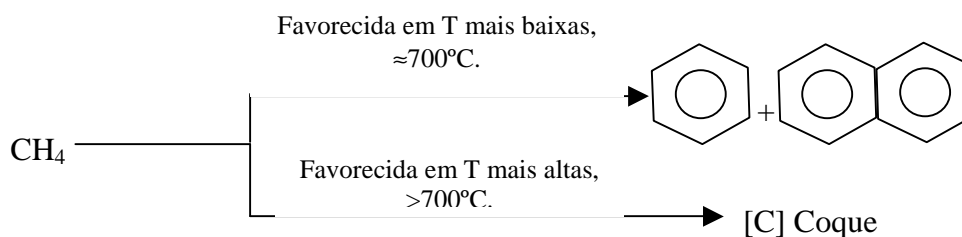


Figura II.11 – Performance do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 em diferentes temperaturas, fluxo de metano 34mL/min [20]

O uso de temperaturas muito altas não significa uma condição benéfica, pois apesar de maiores conversões iniciais de metano, há maiores formações de depósitos de coque. A 900, 1000 e 1100 K a conversão de metano é respectivamente 6,2, 12,8 e 21,8 %, enquanto que a formação de coque significa 80, 92 e 97% da conversão de metano respectivamente [12]. Mesmo em temperaturas em torno de 700°C a formação de coque é grande, sendo este o maior problema da reação, pois acarreta a desativação do catalisador. Esquemáticamente, a reação pode ser vista da seguinte maneira:



Ichikawa et al. [21] observaram a formação de benzeno para o catalisador 6% Mo/H-ZSM-5 desde pressões de metano baixas, 0,28 atm, até pressões mais altas de 5 atm. Em pressões mais baixas, a formação de benzeno é mais alta e há um declínio da sua formação para pressões mais altas. Em pressões acima de 2 atm as taxas de formação são menores no início mas atingem valores estáveis. O valor ótimo para a reação foi obtido em 3 atm. Na figura II.12 observa-se a variação da taxa de formação de benzeno em função da pressão utilizada.

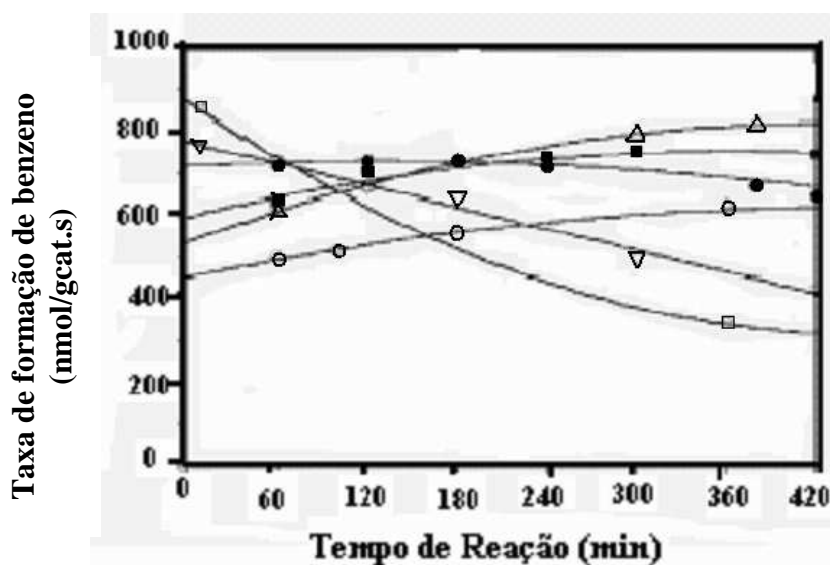


Figura II.12 – Variação na taxa de formação de benzeno com variação na pressão de metano: □, ▽, ●, ■, △, ○ para 0,28, 0,5, 1, 2, 3 e 5 atm, respectivamente.

II.5- REDUTIBILIDADE DAS ESPÉCIES DE MO

Xu et al.[22], acompanharam a saída dos produtos da Redução a Temperatura Programada (TPR) dos catalisadores, técnica que ajuda a identificar as espécies precursoras presentes no catalisador. Os perfis de TPR foram feitos para os catalisadores 2% Mo/H-ZSM-5, 10% Mo/H-ZSM-5 e para o suporte. A redução foi realizada sob fluxo de 5% H₂/Ar da temperatura ambiente até 900°C e taxa de 10°C/min. Os autores verificaram a presença de três picos de redução para os catalisadores 2 e 10% Mo/H-ZSM-5 e nenhum pico para o suporte puro. O perfil de redução é mostrado na figura II.13.

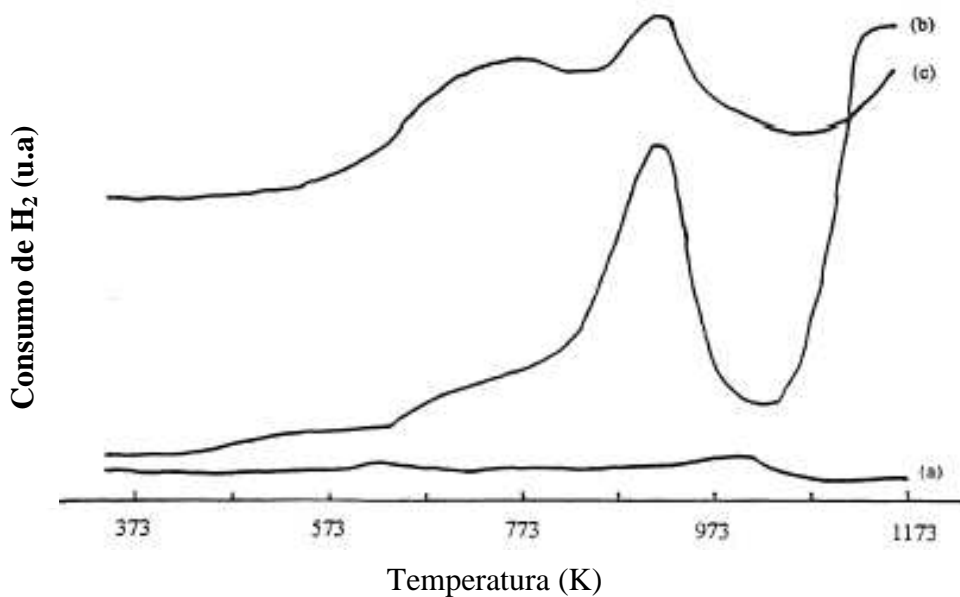


Figura II.13 – Perfis de redução dos catalisadores (a) H-ZSM-5; (b) 2%Mo/H-ZSM-5; (c) 10% Mo/H-ZSM-5.

Segundo os autores, o primeiro pico ocorre em torno de 400°C e está relacionado à redução das espécies octaédricas de Mo na forma de polimolibdato a MoO_2 . O segundo pico, em torno de 600°, está relacionado às espécies cristalinas de MoO_3 a MoO_2 . O terceiro pico ocorre em temperaturas muito altas e é devido à redução de MoO_2 a Mo metálico. Os autores se basearam nos resultados de redução do catalisador $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, que apresentaram perfis semelhantes. Para confirmar esta suposição, foi realizado o espectro de UV-Raman dos catalisadores. O espectro apresentou bandas em 850, 958 e 1881 cm^{-1} . Estas bandas são características das espécies octaédricas de Mo na forma de polimolibdato, confirmando a presença dessas espécies no catalisador Mo/H-ZSM-5.

Salgado [17], em seus estudos do catalisador 3%Mo/H-ZSM-5, observou a presença de duas regiões de consumo de hidrogênio, de 200 a 400°C, e de 500 a 850°C conforme pode ser visualizado na figura II.14. De forma semelhante a Xu et al. [22], a primeira região foi atribuída à redução de espécies de MoO_3 polimolibdato a MoO_2 , e a segunda região, mais intensa, estaria associada à redução de cristalitos de MoO_3 a MoO_2 .

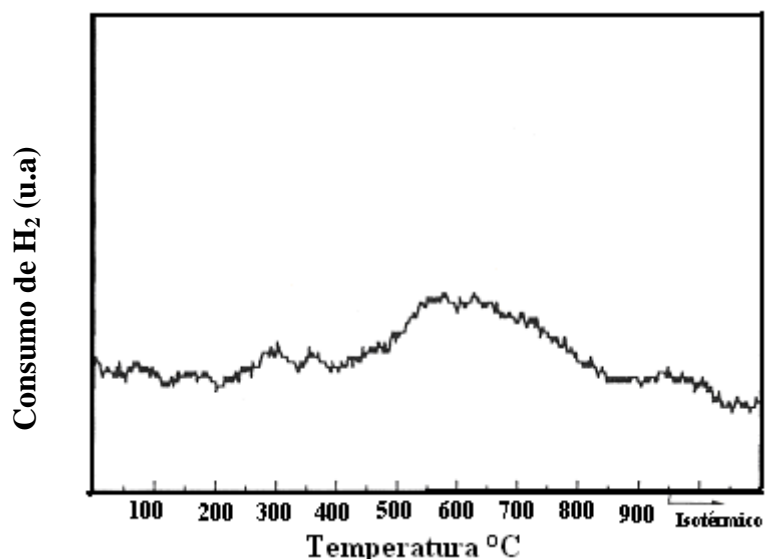
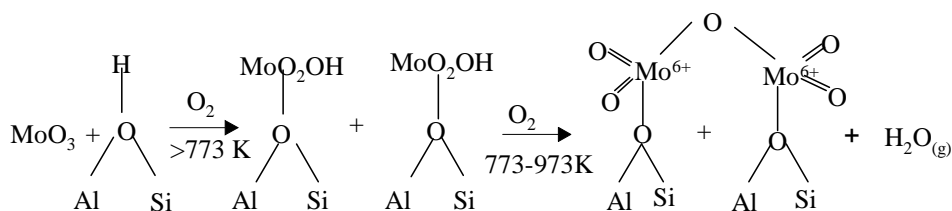


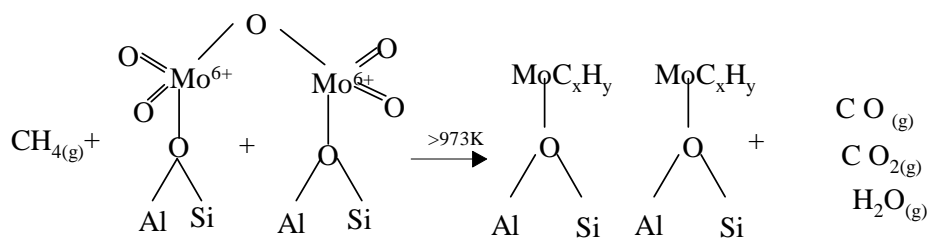
Figura II.14 – Perfil de TPR do catalisador 3Mo/H-ZSM-5 [17].

II.6- A INTERAÇÃO ENTRE O METAL E O SUPORTE

Estudos realizados por Lunsford et al. [4], através de XPS para o catalisador 2% Mo/H-ZSM5, mostraram que depois de impregnado no suporte, o molibdênio encontra-se na forma de cristais MoO_3 dispersos na superfície. Iglesia et al.[23] observaram que durante a calcinação do catalisador e a partir de 500°C estes cristais, MoO_3 , começam a migrar para os canais internos da zeólita e reagem com os íons H^+ dos sítios ácidos de Bronsted, formando espécies $[\text{MoO}_2(\text{OH})]^+$. Esta espécie reage com outra formando o dímero ditetraédrico $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ e H_2O , segundo a reação [23]:



Estas estruturas ditetraédricas são reduzidas pelo metano formando MoC_x durante a carburação. O Mo se mantém ligado ao oxigênio da estrutura da zeólita e há liberação de CO , CO_2 e H_2O , conforme esquematizado abaixo[24]:



Ao final do período de ativação, cerca de 60 a 80% do metal encontram-se na forma de carbeto, enquanto que o restante permanece nas formas Mo^{+4} e Mo^{+5} [4].

II.7 - O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL E DA ACIDEZ DA ZEÓLITA

Chen et al.[25] estudaram a influência da concentração de molibdênio em H-ZSM-5 na atividade catalítica. Os resultados estão resumidos na tabela II.7.

Tabela II.7 – Efeito da concentração de Mo [25].

Mo (% em peso)	Conversão de Metano (%)	Seletividade (%)		
		CO	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
0	0,6	0,8	14,6	84,6
1	4,2	3,3	15,4	81,3
2	6,7	4,5	14,7	80,8
3	6,6	7,3	16,2	76,5
5	1,5	12,5	32,4	55,1
10	0,5	52,3	47,7	0
20	0,1	100	0	0

Segundo o autor, existe uma concentração ótima de molibdênio em torno de 2 a 3% em peso. Em concentrações maiores que 5% a atividade catalítica cai consideravelmente, uma vez que o metal entra nas cavidades da zeólita, bloqueando seus canais e reduzindo seu volume de poros e sua área superficial. Os dados deste estudo estão apresentados na tabela II.8 [25].

Tabela II.8 - Área BET e volume de microporos dos catalisadores de Mo [25].

Mo (% em peso)	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cc/g)
0	359,2	0,112
1	311,5	0,1098
2	319,9	0,1076
3	285,5	0,095
5	240,5	0,084
10	86,4	0,0376
20	76,2	0,034

Contudo, em outros trabalhos amostras contendo 6% [12] em peso de Mo também apresentaram bons resultados, indicando que apenas concentrações acima de 10% Mo em peso é que são prejudiciais para a reação.

A queda da atividade do catalisador também pode ser devido à diminuição dos sítios ácidos de Bronsted da zeólita com o aumento da concentração de Mo, conforme observaram Liu et al [26] em estudos de IV-piridina e FT-IV. Os testes foram feitos em amostras contendo de 0 a 15% Mo/ H-ZSM-5. Em concentrações entre 6 e 10% há uma diminuição nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita e um aumento dos sítios ácidos de Lewis acompanhado de queda na atividade do catalisador, demonstrando que esta é função apenas dos sítios de Bronsted e não dos de Lewis. Acima de 10% a atividade do catalisador caiu consideravelmente.

Como sugerido anteriormente, o catalisador possui um caráter bifuncional, sendo os produtos formados nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita, que por sua vez, são inversamente proporcionais as razões SiO₂/Al₂O₃. Existe, na realidade, uma razão Mo/[H⁺] ótima para a reação, conforme pode ser observado pela figura II.15, em que as razões Mo/[H⁺] foram ajustadas para o catalisador 6%Mo/H-ZSM-5 com diferentes valores de SAR [27].

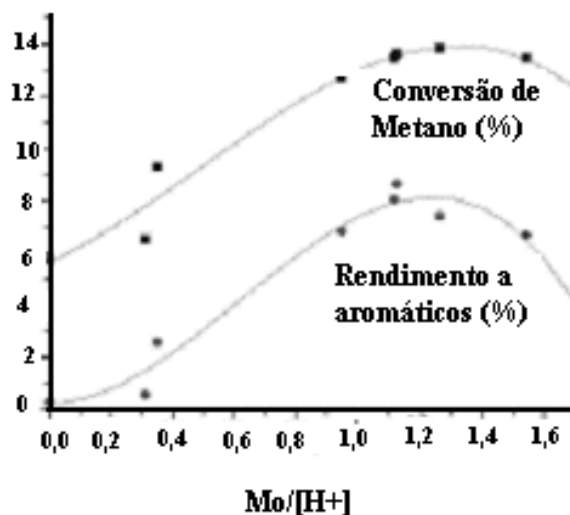


Figura II.15 – Dependência da conversão de metano e do rendimento a aromático com a razão $\text{Mo}/[\text{H}^+]$ [27].

Liu et. al., [6] por sua vez também testaram razões de SAR desde 23,8 até 1900. A máxima atividade para a aromatização do metano se deu em suportes com SAR em torno de 30-70. Estudos de absorção de piridina no IV mostraram que estes catalisadores com SAR entre 30 e 70 possuíam maior acidez de Bronsted dentre os testados.

II.8 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

Uma das etapas de preparação de um catalisador é a calcinação, cujo propósito é conferir-lhe resistência mecânica e tornar o metal melhor disperso sobre o suporte [28].

Tan et al. estudaram a variação da conversão de metano a 700°C em função da temperatura de calcinação [29] para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5. Os resultados estão apresentados na tabela II.9. Acima de 750°C ocorre desativação do catalisador. Entre 500 e 700°C as espécies de Mo que estão dispersas na superfície da zeólita começam a migrar para os seus canais internos. A desativação do catalisador à temperatura acima de 700°C é devida à destruição da estrutura interna da zeólita e dos sítios ácidos de Bronsted por desaluminação do suporte. Por este estudo concluiu-se que a temperatura ótima de calcinação fica em torno de 500°C.

Tabela II.9 – Efeito da temperatura de calcinação [29].

Tc (°C)	Conversão	Seletividade (%mol)				Rendimento (%mol)	
	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₆ H ₆	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆
500	8,6	4,5	1,6	59,5	2,1	5,1	0,52
700	7,7	7,0	1,5	57,3	2,5	4,4	0,65
750	5,1	18,1	3,0	48,4	3,3	2,5	1,07
800	3,9	35,3	4,5	30,8	4,5	1,2	1,59
850	2,4	50,8	4,8	22,7	1,8	0,5	1,33
900	1,1	86,1	3,0	1,8	-	0,2	0,98

II.9- O EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES

Para se melhorar a atividade do catalisador e aumentar sua estabilidade geralmente se adiciona um segundo metal ao sistema. A função desse metal é promover o desempenho do catalisador, por isso diz-se que possui um efeito promotor.

Alguns estudos foram feitos nesse sentido com a adição dos elementos Cu, W, Zr, V, Li, P, Ru, La e Pt [3, 25, 30-32] como promotores. Os metais Cu, W, Zr e Ru melhoram a atividade do Mo/H-ZSM-5, aumentando a conversão de metano e a seletividade para aromáticos. O íon Cu(II) melhora o desempenho do catalisador pois evita a desaluminação do suporte, conservando sua estrutura. Além disso, altera a redução do molibdênio, conservando espécies Mo(V) que, segundo os autores, seriam responsáveis pela ativação do metano neste sistema catalítico [30]. A existência de espécies de Ru no catalisador Mo/H-ZSM-5 parece facilitar a redução do molibdênio e assim aumentar a conversão do metano [31].

A adição de Pt diminui consideravelmente a formação de coque, porém não interfere na atividade do catalisador [32]. Os elementos que apresentaram o efeito oposto, ou seja, diminuíram a atividade catalítica, foram o V, Li, La e P, devido a uma diminuição na acidez do catalisador [25].

II.10– MECANISMO DA REAÇÃO DE DESIDRO-AROMATIZAÇÃO DO METANO

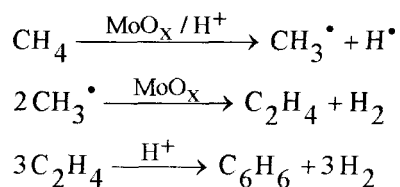
Com os diversos estudos publicados nos últimos anos, alguns mecanismos de reação quanto à ativação do metano e sua aromatização foram propostos, sendo apresentado a seguir um breve histórico:

Primeiramente, Wang et al [5] propuseram um mecanismo via formação de um íon carbênio conforme apresentado a seguir:

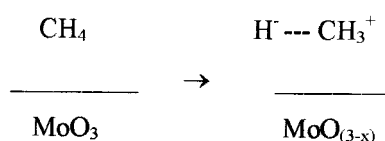


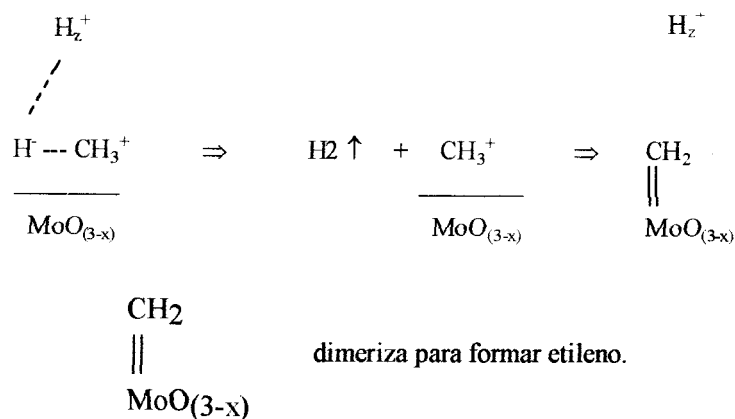
A partir daí as espécies CH_3^+ formadas formariam espécies C_2 e aromáticas nos canais da zeólita.

Chen et al.[25] propuseram que o primeiro passo seria a ativação do metano via formação de radicais CH_3^\bullet com ajuda das espécies de molibdênio e dos sítios ácidos de Bronsted da zeólita. Os radicais em seguida formariam dímeros e depois benzeno com ajuda dos prótons H^+ da zeólita.

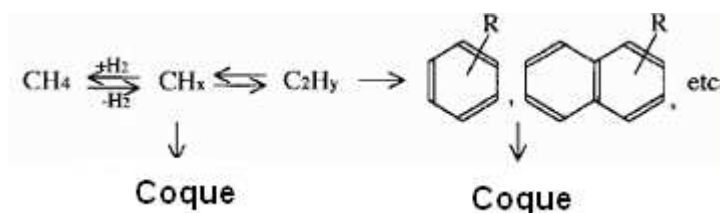


Em outro trabalho [31], os cristais de MoO_3 foram apontados como a espécie ativa na ativação do metano. A molécula seria polarizada com a ajuda do MoO_3 e sofreria uma dissociação heterolítica, dando origem a uma espécie tipo carbeto de molibdênio, conforme o mecanismo abaixo:





Wang e colaboradores [33], propuseram que a transformação do metano primeiramente ocorreria com a formação de fragmentos CH_x . Estes formariam C_2H_y ($y > 0$) e coque. Esta etapa ocorreria nos sítios ativos de Mo_2C . As espécies C_2 se converteriam em aromáticos nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita, conforme esquematizado abaixo:



A reação ocorre em 2 etapas:

(i) Etapa de ativação, onde a molécula de metano é ativada pelo metal. No caso do Mo esta etapa é a carburação do MoO_3 formando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Ainda nesta etapa ocorre a formação de eteno ou acetileno como intermediários;

(ii) após ativação, ocorrem reações de oligomerização e ciclização do intermediário nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita, formando benzeno e outros aromáticos.

Mirodatos et al. [34], monitoraram a reação a 700°C , desde o início, trocando a corrente de alimentação do reator de Ar/He para CH_4/He . Para tanto, utilizaram uma técnica de estudos transiente denominada reator TAP (Análise Temporal dos Produtos). Eles observaram a seguinte seqüência de eventos: (i) de 0 a 200 s CO , CO_2 e H_2O foram os principais produtos; (ii) de 200 a 400 s, H_2 e C_2H_4 são formados, enquanto ocorre um segundo pico de formação de CO_2 e H_2O ; (iii) Após 400 s, C_6H_6 aparece na saída do reator, o que corresponde ao desaparecimento de C_2H_4 , CO_2 e H_2O . A produção transiente de CO_x e H_2O está relacionada à redução do Mo, e à formação do carbeto. Os dois picos de

redução correspondem respectivamente à redução do Mo superficial e do Mo interno à zeólita [34]. Nota-se que a formação de etileno só ocorre após o segundo pico de redução, ou seja, relativo à redução das espécies de molibdênio que estão no interior da zeólita. Estas espécies é que seriam ativas para a reação, pois seriam responsáveis pela produção de etileno e, apenas após esta, ocorreria formação de benzeno e outros.

II.11 – ATIVIDADE CATALÍTICA

A conversão de metano de equilíbrio a 700°C é 12% [4]. A maioria dos trabalhos existentes na literatura reporta um valor próximo dos 10% para os primeiros minutos da reação. Entretanto, alguns autores começam a medir a conversão de metano durante a carburação. Neste ponto, o valor da conversão gira em torno dos 12% ou mais. Na figura II.16 [4], os autores mediram a conversão de metano e a seletividade para benzeno a 700°C e 1 atm para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 com e sem pré-tratamento com CO.

Os primeiros minutos se referem à reação de redução do molibdênio e posterior formação do carbeto com os subprodutos H₂O, CO e CO₂, sendo por isso os valores de conversão acima de 12%. Após a formação do carbeto, em torno de 3 h de corrida, a seletividade para benzeno atinge 65% e a conversão de metano gira em torno de 9-10%.

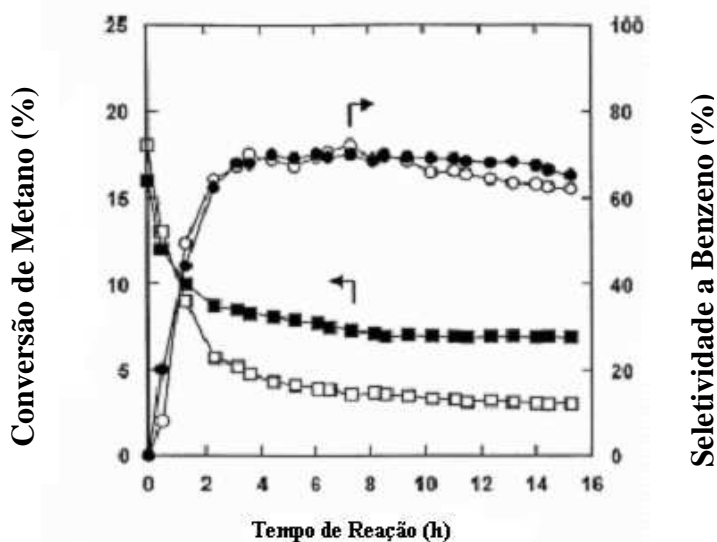


Figura II.16 – Conversão de metano para os primeiros minutos da reação [4].

Howe et al [35] avaliaram a atividade catalítica dos catalisadores 4%Mo/H-ZSM-5 (SAR=35), 4% Mo₂C/H-ZSM-5 (SAR=35), preparado por mistura física, e Mo₂C não suportado. Os testes foram realizados a 700°C e 1 atm. Os catalisadores suportados apresentaram o mesmo desempenho, atingindo ambos conversões de metano em torno de 8% para os primeiros minutos de reação. As seletividades para benzeno também foram similares e em torno de 80% para benzeno e 20% para eteno. O catalisador não suportado atingiu conversão de metano praticamente nula, em torno de 0,3%, e seletividade para benzeno menor que 20%. Entretanto a seletividade para eteno desse catalisador chegou a atingir 100% para os primeiros minutos da reação caindo posteriormente a 80%.

Existem alguns fatores que influenciam a atividade catalítica do catalisador, dentre eles destacam-se: temperatura, pressão e velocidade espacial (WHSV). Quanto menor a velocidade espacial, ou seja, a vazão de metano usada para a mesma massa de catalisador, maior a conversão de metano e maior a seletividade para benzeno conforme foi averiguado no estudo de Chen et al. [25] e é mostrado na figura II.17.

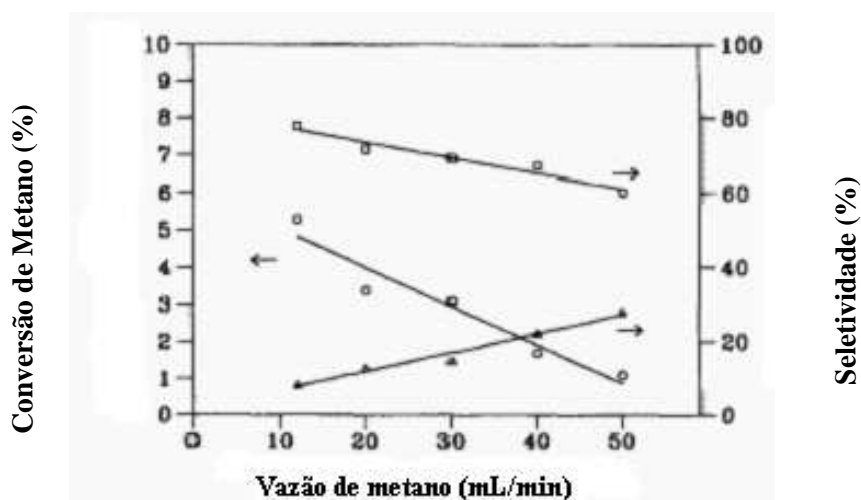


Figura II.17 – Variação da conversão de metano com a velocidade espacial (-○-) conversão de metano (-△-) seletividade a eteno (-□-) seletividade a benzeno].

II.12– FORMAÇÃO E SUPRESSÃO DE COQUE

Durante a primeira hora de reação a conversão de metano é máxima para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5, atingindo valores em torno de 11-12% a 700°C, mas logo em seguida cai drasticamente [36] conforme observado na figura II.18. A desativação do catalisador é devida à formação de coque que bloqueia a superfície de molibdênio e os canais da zeólita [33]. A formação de coque é o principal obstáculo na desidroaromatização do metano. Sua formação ocorre logo nas primeiras horas de reação [33].

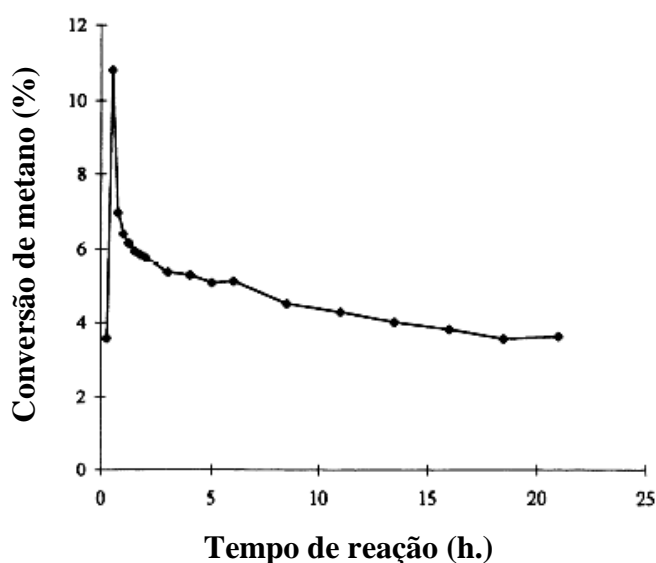


Figura II.18 – Perfil de desativação do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 a 700°C [36].

Weckhuysen et al.[37] caracterizaram a superfície coqueada após a reação do catalisador Mo/H-ZSM-5 por XPS durante a conversão do metano a benzeno. Os resultados mostraram que existem três tipos de depósitos carbonáceos no catalisador: espécies A de energia de ligação C_{1s} de 284.7 eV, espécies B de 282.7 eV e espécies C de 283.2 eV. A espécie A é um tipo de grafite localizada principalmente nos canais internos da zeólita, enquanto que espécies B são provenientes do Mo_2C . As espécies C são um tipo de carbono sp pobre em hidrogênio localizadas principalmente na superfície externa da zeólita e sua quantidade aumenta com o tempo de reação. Os autores sugeriram que a espécie C era a responsável pela desativação do catalisador, por cobrirem tanto a superfície da zeólita quanto a do Mo_2C .

Liu et al [38] por sua vez caracterizaram o catalisador 6%Mo/H-ZSM-5 após reação superficial a temperatura programada (TPSR) da temperatura ambiente até 800°C. Após o TPSR, o catalisador coqueado foi submetido à oxidação a temperatura programada (TPO) sob uma corrente de 10% O₂/He da temperatura ambiente até 660°C. A figura II.19 mostra o perfil de TPO do catalisador. Houve dois picos de saída de CO e CO₂: um em torno de 500°C e outro em 590°C. Isto indica que há dois tipos de coque, um tipo mais leve facilmente queimado, e o outro mais pesado, originado de hidrocarbonetos pesados, queimado em temperaturas mais altas.

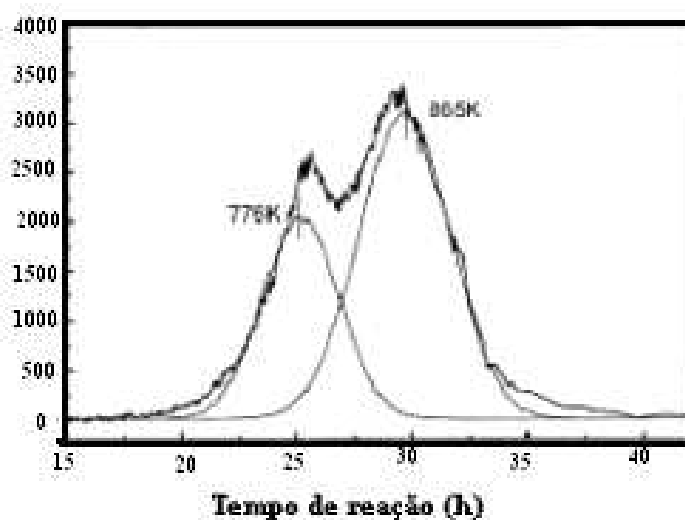


Figura II.19 – Perfil de TPO do catalisador 6Mo/H-ZSM-5 [38].

Tan et al. [20] também observaram a presença de dois tipos de coque a partir do perfil de TPO realizado do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 após 6 horas de reação em diferentes temperaturas, conforme pode ser visto na figura II.20. Os autores observaram dois picos de saída de CO_x e um pico de água de baixa intensidade acima de 500° e relacionado ao segundo pico de saída de CO_x. De acordo com os autores, isto indica que o coque queimado em temperaturas mais baixas é não hidrogenado e é proveniente da fase carbídica. O segundo tipo de coque é levemente hidrogenado e proveniente de hidrocarbonetos intermediários ou pesados. Com o aumento da temperatura de reação a quantidade do segundo tipo de coque aumenta. O catalisador da reação feita a 770°C desativou muito em relação aos outros. Isto demonstra que a deposição do segundo tipo de coque no catalisador é provavelmente a causa da desativação do catalisador.

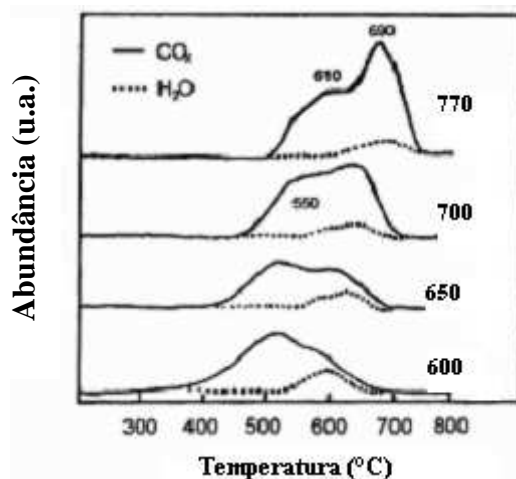


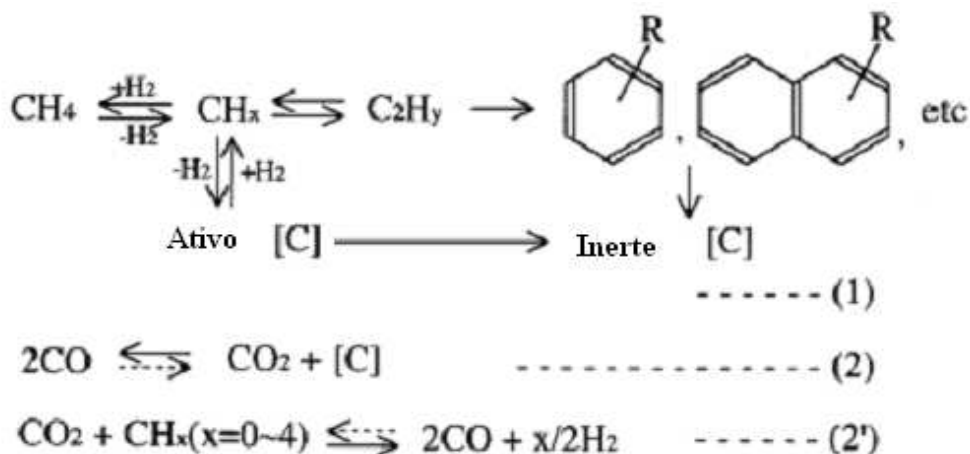
Figura II.20 – Perfil de TPO do catalisador 2Mo/H-ZSM-5 após reação em diferentes temperaturas [20].

Uma maneira de se minimizar a formação de depósitos carbonáceos é a adição de CO e CO₂ à corrente de alimentação [33]. A adição de pequenas quantidades de CO₂ aumenta a estabilidade do catalisador e o torna mais resistente à formação de depósitos de coque. Isto pode ser explicado pela reação reversa de Boudouard, onde o CO₂ reage com o C do coque para formar CO [33]:



Entretanto, segundo os autores, quantidades de CO₂ maiores que 10% na corrente de alimentação inibem a formação de aromáticos, pois reoxida o Mo₂C, do mesmo modo que ocorre quando O₂ é adicionado [33].

A adição de CO na corrente de alimentação melhora a estabilidade do catalisador, pois produz CO₂ e C, conforme a reação (2) mostrada no esquema abaixo. O C produzido é hidrogenado e produz uma espécie ativa CH_x, que participa da reação. Já o CO₂ reage com o carbono inerte e forma CO e H₂, conforme a reação 2':



Em um estudo mais recente, Tan et al.[20] verificaram o efeito de adição de CO, CO₂, O₂ e H₂ à corrente de alimentação, para o catalisador 2% Mo/H-ZSM-5 a 770°C. Os resultados destes autores foram concordantes com os de Ohnihsi [33]: a adição de CO₂ na corrente depende de sua concentração, sendo prejudicial acima de 10%. A adição de CO é benéfica em concentrações entre 5 e 18%. A adição de H₂ na corrente de alimentação, apesar de diminuir o rendimento a aromáticos em comparação de quando é usada corrente de metano puro, melhora a estabilidade do catalisador conforme é mostrado nas figuras II.21, II.22 e II.23. Segundo os autores, ocorre hidrogenação do coque e conseqüente limpeza da superfície do catalisador.

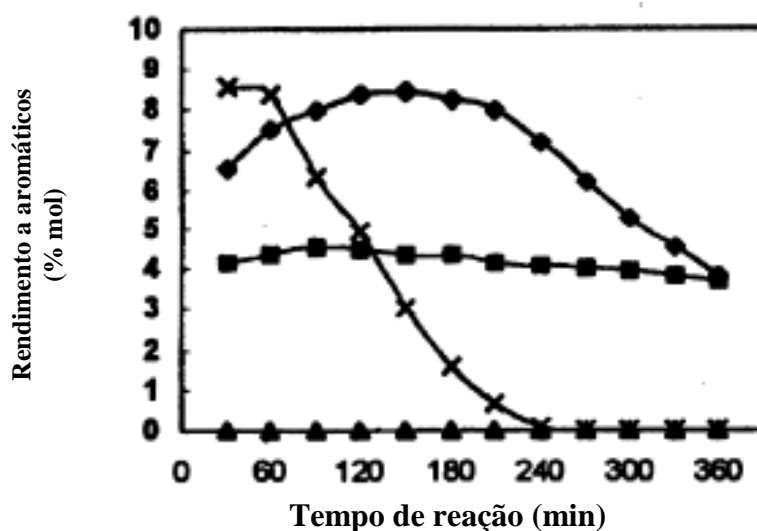


Figura II.21 - Efeito da co-alimentação de CO₂ (x) CH₄ puro; (♦) 5.3% gás; (■) 12.8% gás; (▲) 18.6 % gás

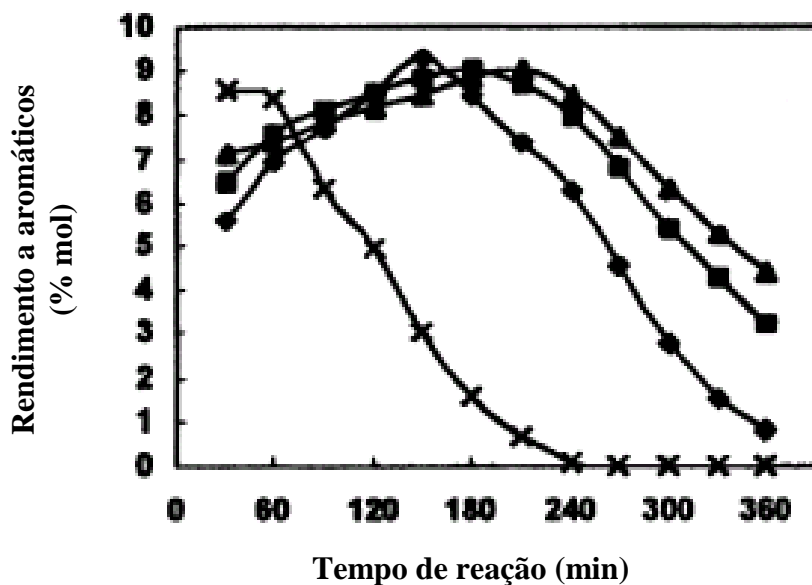


Figura II.22 - Efeito da co-alimentação de CO (x) CH₄ puro; (♦) 5.3% gás; (■) 12.8% gás; (▲) 18.6 % gás

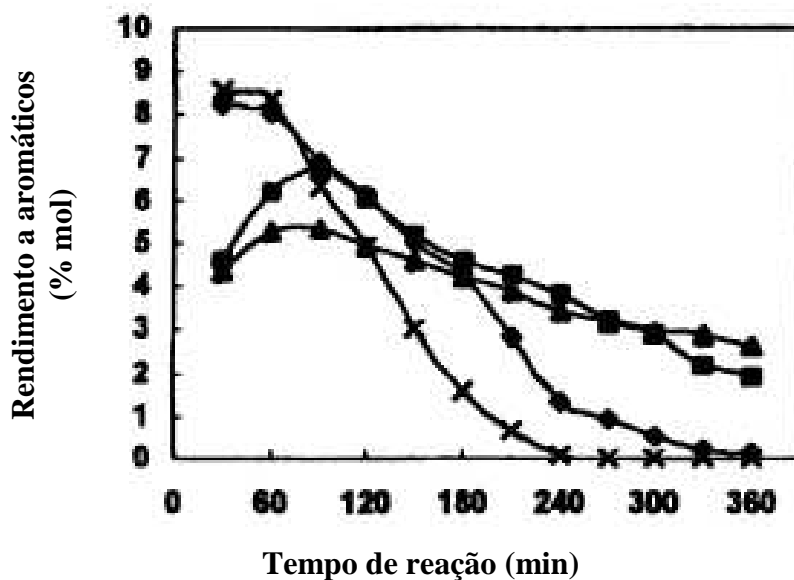
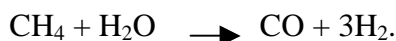


Figura II.23 - Efeito da co-alimentação de H₂ (x) CH₄ puro; (♦) 5.3% gás; (■) 12.8% gás; (▲) 18.6 % gás

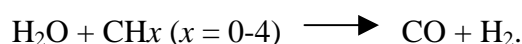
A adição de O₂ na corrente de alimentação depende também da concentração utilizada, sendo prejudicial acima de 5.3%. Em concentrações em torno de 3% há uma melhora na estabilidade do catalisador. Segundo os autores, há duas regiões no catalisador:

a região de oxidação do CH_4 pelo O_2 , logo na entrada do reator, e a região de aromatização na saída do reator, onde ocorre a formação do carvão. O O_2 reage com o CH_4 logo na entrada do reator gerando CO_x e H_2O . Na região de aromatização todo o O_2 já foi consumido e CO e H_2 são formados pela reação de reforma:



O efeito benéfico do O_2 está na produção indireta de quantidades pequenas de CO e H_2 (reação de reforma), que reagem com o coque aumentando a estabilidade do catalisador. Em concentrações de O_2 acima de 5,3% há apenas a reação de oxidação do CH_4 pelo O_2 e inibição da região de aromatização por oxidação do carvão.

Ichikawa et al. [39], adicionaram pequenas quantidades de H_2O na corrente de alimentação em analogia aos efeitos do CO e H_2 devido à reação de reforma:



Os testes foram feitos para o catalisador 6 %Mo/H-ZSM-5 a 750°C e 3 atm. Houve uma melhora na estabilidade do catalisador análogo ao CO_2 conforme pode ser observado pela figura II.24.

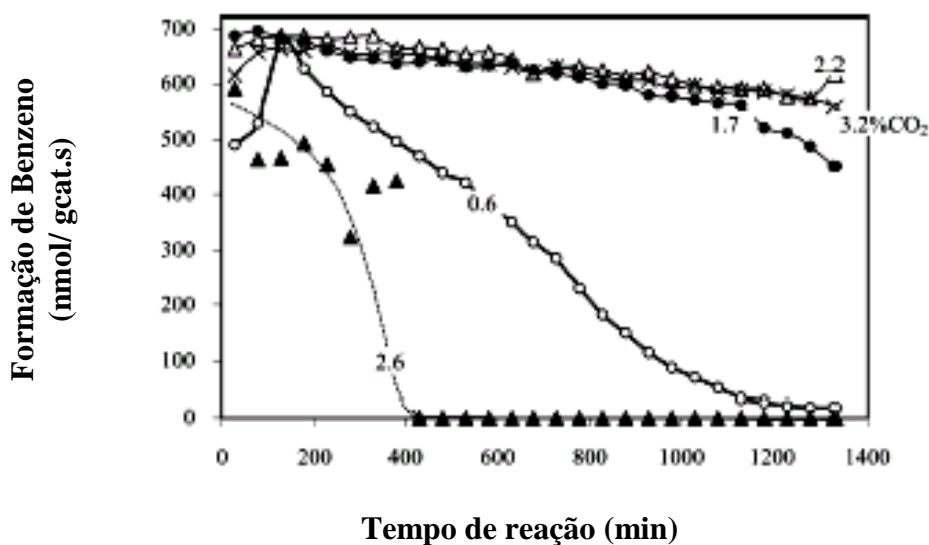


Figura II.24 - Taxa de formação de benzeno sob fluxo de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ de 0.6 – 2.6% H_2O e 3.2 % CO_2 (x) a 3 atm e 750°C .

Em concentrações de 2,6 % H_2O houve uma queda brusca na atividade do catalisador devido à desaluminação da zeólita pela H_2O evidenciada por estudos de Al-MAS-NMR. Experimentos de EXAFS demonstraram que parte das ligações Mo-Mo, nos clusters de Mo_2C formados durante a reação, são convertidas em Mo-O pela reação com a H_2O .

II.13- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] XU, Y., LIN, L. “Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions” *Applied Catalysis*, v. 188, pp.53-67. 1999
- [2] BORRY, R.W., LU, E.C, KIM, YH., IGLESIA, E., “Non—oxidative catalytic conversion of methane with continuous hydrogen removal”, *Studies in Surface Sciences and Catalysis*, v.119, pp. 403-410. 1998.
- [3] WANG, L., YIDE, X., WONG, S., CUI, W., GUO, X., “Activity and stability enhancement of Mo/HZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C2 hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions”, *Applied catalysis A:General*, v.152, pp. 173-182. 1997.
- [4] WANG, K., LUNSFORD, J., H., ROSYNEK, M. P., “Characterization of a Mo/ZSM-5 Catalyst for the conversion of Methane to Benzene”, *Journal of catalysis*, v. 169, pp. 347-358. 1997.
- [5] WANG,L., TAO, L., XIE, M., XU, G.“Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidative conditions” *Catalysis Letters*, v.21, pp. 35-41, 1993.
- [6] LIU, S., WANG, L., OHNISHI, R., ICHIKAWA, M. “Bifunctional Catalysis of Mo/H-ZSM-5 in the Dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects.” *Journal of Catalysis*, v.181, pp. 175-188. 1999.
- [7] WECKHUYSEN, B.M., ROSYNEK, M.P., WANG, D., LUNSFORD, J.H., “Conversion of methane to benzene over transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites”, *Journal of catalysis*, v.175, n. I, pp. 338-346. 1998.
- [8] WECKHUYSEN, B.M., ROSYNEK, M.P., WANG, D., LUNSFORD, J.H., “Conversion of methane to benzene over transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites”, *Journal of catalysis*, v.175, n. II, pp.347-351, 1998.
- [9] WANG, L., OHNISHI, R., ICHIKAWA, M. “Selective Dehydroaromatization of methane toward benzene on Re/HZSM-5 catalysts and effects of CO/CO₂ additions” *Journal of Catalysis*, v. 190, pp. 276-283. 2000.
- [10] SZOKE, A., SOLYMOSI, F. “Selective oxidation of methane to benzene over K₂MoO₄/ZSN-5 catalysts” *Applied Catalysis A: General*, v.142, pp. 361-374. 1996.

- [11] XIONG, Z.T., CHEN, L.L., ZHANG, H.B., ZENG, J.L., LIN, G.D. “Study of W/H-ZSM-5 based catalysts for dehydro-aromatization of CH₄ in the absence of O₂. *Catalysis Letters*, v.74, n.1, pp. 227-232. 2001.
- [12] SHU, Y., OHNISHI, R., ICHIKAWA, M. “Improved methane dehydrocondensation reaction on HMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts” *Applied catalysis A: General*, v.252, pp. 315-329. 2003.
- [13] OYAMA, S.T. “Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides” *Catalysis Today*, v.15, pp.179-200. 1992.
- [14] BOUCHY, A. C., SCHIMIDT I., ANDERSON J.R., JACOBSEN J.H, DEROUANE E.G., DEROUANE ABD HAMID, S.B. “Metastable fcc a-MoC_{1-x} supported on HZSM5: preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.163 pp. 283–296. 2000.
- [15] ZHANG, C.L., LI, S., YUAN, Y., ZHANG, W.X., WU, T.H., LIN. L.W. “Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites” *Catalysis Letters*, v.56, pp. 207-231. 1998.
- [16] MA, D., SHU, Y., CHENG, M., XU, Y., BAO, X. “On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts” *Journal of Catalysis*, v.194, pp.105-114. 2000.
- [17] SALGADO, Ana Luiza Mattoso. *Estudo dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em H-ZSM-5 na Eliminação do NO por Etanol*. 2000. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- [18] Disponível em <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [19] LAWTON, S.L., LEONOWICZ, M.E., PARTRIDGE, R.D., CHU, P., RUBIN, M.K. “Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals” *Microporus and Mesoporus Materials*, v.23, pp. 10-117. 1998.
- [20] TAN, P.L., WONG, K.W., AU, C.T., LAI, S.Y. “Effects of Co-fes O₂ and CO₂ on the deactivation of Mo/HZSM-5 for methane aromatization” *Applied Catalysis A: General* v.253, pp 305-316. 2003.
- [21] SHU, Y., OHNISHI, R., ICHIKAWA, M. “Pressurized Dehydrocondensation of Methane toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 Catalyst: Optimization of Reaction Parameters and Promotion by CO₂ Addition” *Journal of catalysis*, v. 206, pp. 134-142. 2002.

- [22] JIANG, H., WANG, L., CUI, W., XU, Y. "Study on the induction period of methane aromatization over Mo/H-ZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit" *Catalysis letter*, v.57, pp. 95-102. 1999.
- [23] BORRY III, R.W., KIM, Y.H., HUFFSMITH, A., REIMER, A., IGLESIA, E. "Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged H-ZSM-5 Catalysts for nonoxidative Methane Conversion" *Journal of Physics and Chemistry B*, v.103, pp. 5787-5796. 1999.
- [24] LI, W., MEITZNER, D., BORRY III, R.W., IGLESIA, E. "Raman and X-ray Absorption Studies of Mo species in Mo/H-ZSM-5 catalysts for Non-oxidative CH₄ reactions" *Journal of Catalysis*, v. 191, pp. 373-383. 2000.
- [25] CHEN, L., LIN, L., XU, Z., LI, X., ZHANG, T., " Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst" , *Journal of Catalysis*, v. 157,190-200,1995.
- [26] LIU, W., XU, Y. "Methane dehydrocondensation and aromatization over Mo/HZSM-5: In Situ FT-IR characterization of its acidity and the interaction between Mo species and HZSM-5" *Journal of catalysis*, v.185, pp.386-392. 1999.
- [27] XU Y., BAO, X., LIN, L. "Direct conversion of methane under nonoxidative conditions" *Journal of catalysis*, v. 216, pp. 386-395. 2003.
- [28] FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., "Catálise Heterogênea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [29] TAN, P.L., LEUNG, Y.L., LAI, S.Y., AU, C.T., "The effect of calcination temperature on the catalytic performance of 2 wt. % Mo/HZSM-5 in methane aromatization", *Applied Catalysis A: General* , 228, 115-125, 2002.
- [30] LI, S., ZHANG, C., KAN, Q., WANG, D., WU, T., LIN "The function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 catalysts for methane conversion under non-oxidative conditions" *Applied Catalysis A: General*, v. 187, pp. 199-206. 1999.
- [31] SHU, Y., XU, Y., WONG, S.T., WANG, L., GUO, X. " Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/H-ZSM-5 catalysts" *Journal of Catalysis*, v. 170, 11-19, 1997 *Journal of catalysis* , 170. 1997.
- [32] CHEN, L., LIN, L., XU, Z., ZHANG, T., XIN, Q., YING, P., LI, G., LI, C. "Fourier Transform-Infrared Investigations of Adsorption of Methane and carbon monoxide on HZSM-5 and Mo/HZSM-5 zeolites at low temperature." *Journal of Catalysis*, v.161, pp. 107-114. 1996.

- [33] OHNISHI, R., LIU, S., DONG, Q., WANG, L., ICHIKAWA, M. “Catalytic dehydrocondensation of methane with CO and CO₂ toward benzene and naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5” *Journal of Catalysis*, v. 182, pp. 92-103. 1999.
- [34] SCHUURMAN, Y., MIRODATOS, C. “Uses of transient kinetics for methane activation studies” *Applied catalysis A: General*, v.151, pp. 305-331. 1997.
- [35] ZHANG, J.Z., LONG, M.A., HOWE, R.F. “Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene” *Catalysis Today* v.44, pp.293-300. 1998.
- [36] HA, V.T.T., TIEP, L.V., MERIAUDEAU, P., NACCACHE, C. “Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism” *Journal of Molecular Catalysis*, v.181, pp. 283-290. 2002.
- [37] WECKHUYSEN, B.M., ROSYNECK, M.P., LUNSFORD, J.H. “Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts” *Catalysis Letters*, v. 52, pp.31-36. 1998.
- [38] LIU, H., LI, T., TIAN, B., XU, Y. “Study of the carbonaceous deposits formed on a Mo/HZSM-5 catalysts in methane dehydro-condensation by using TG and temperature – programmed techniques. *Applied Catalysis A: General* v.213, pp. 103-112. 2001.
- [39] ICHIKAWA, M, OHNISHI, R., LIU, S. “Promotional role of water added to methane feed on catalytic performance in the methane dehydroaromatization reaction on Mo/HZSM-5 catalyst” *Journal of Catalysis*, v. 220, pp.57-65. 2003.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Primeiramente, a zeólita comercial (Tricat PP/099 SAR = 28) foi calcinada a 600°C durante 4 horas em mufla à taxa de aquecimento de 5°C/min. Posteriormente, o catalisador Mo/H-ZSM-5 foi preparado em grande quantidade e partir dele os catalisadores: RuMo/H-ZSM-5, PdMo/H-ZSM-5 e RuPdMo/H-ZSM-5.

O catalisador Mo/H-ZSM-5 foi preparado pelo método de impregnação úmida utilizando-se como sal precursor o heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆[Mo₇O₂₄].4H₂O). O sal precursor foi dissolvido em pequeno volume de água em quantidade suficiente para render 2% em peso de Mo no catalisador pronto. Esta solução foi diluída até a proporção de 30 mL de solução para cada 5 g de catalisador a ser preparado. Como foram preparados 30 g de catalisador, a massa de precursor utilizada foi de 1,1 g dissolvidos em 180 mL de água. Esta solução foi adicionada à zeólita e a impregnação foi feita sob agitação em rotavapor, por 24 h, a temperatura ambiente. Posteriormente, o catalisador foi seco à vácuo no rotavapor e em seguida levado à estufa a 110°C por 24 h. O catalisador foi calcinado em mufla a 500°C por 2 h e taxa de aquecimento de 5°C/min.

O catalisador PdMo/H-ZSM-5 foi preparado a partir do catalisador Mo/H-ZSM-5 pelo método de troca iônica [1]. O sal precursor utilizado foi o Pd(NH₃)₄Cl₂.H₂O (Aldrich). A solução aquosa foi preparada de maneira que proporcionasse 0,3% em peso de Pd no catalisador pronto. A proporção de 20 mL de solução por grama de Mo/H-ZSM-5 foi utilizada e adicionada lentamente ao catalisador Mo/H-ZSM-5. A troca iônica foi feita sob constante agitação por 24 h a 80 °C e em seguida o sistema foi lavado e filtrado sucessivamente. O catalisador foi seco em estufa a 110°C por 24 h e calcinado em mufla a 500°C por 2 h a taxa de aquecimento de 5°C/min.

O catalisador RuMo/H-ZSM-5 foi preparado a partir do Mo/H-ZSM-5. O sal de precursor de Ru utilizado foi o RuCl₃ (Merck) e o método de preparação foi o de impregnação seca. Primeiramente, o precursor foi pesado de maneira a obter 0,3% de Ru em peso no

catalisador pronto. A seguir, essa quantidade foi adicionada ao volume de água correspondente ao volume de poros do catalisador Mo/H-ZSM-5: 0,70 mL/g. Posteriormente, a solução foi adicionada ao catalisador. Este foi seco em estufa a 110°C, por 24 h, e calcinado em mufla a 500°C por 2 h a taxa de aquecimento de 5°C/min.

O catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 foi preparado a partir do catalisador PdMo/H-ZSM-5 pelo mesmo método de preparação do catalisador RuMo/H-ZSM-5 (volume de poros do suporte PdMo/H-ZSM-5: 0,75 mL/g). O catalisador pronto possui 0,3% em peso de Ru, 0,3% em peso de Pd e 2% em peso de Mo. Da mesma forma, o catalisador foi seco em estufa a 110°C, por 24 h, e em seguida calcinado em mufla a 500°C, por 2 h, e taxa de aquecimento de 5°C/min.

Os catalisadores 0,3%Pd/H-ZSM-5 e 0,3%Ru/H-ZSM-5 foram preparados de forma semelhante aos catalisadores PdMo/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5, ou seja, troca iônica e impregnação seca, porém a partir da zeólita H-ZSM-5 (volume de poros: 0,74 mL/g).

Os teores dos metais utilizados nos catalisadores foram baseados nos trabalhos existentes na literatura. O teor ótimo de Mo fica entre 2 e 6% [2] e de Ru em 0,3% [3]. O teor escolhido para o metal Pd foi baseado nos resultados encontrados na literatura para o Ru.

III.2– TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

III.2.1 - ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-VISÍVEL (DRS)

Por esta técnica, é possível identificar o estado de coordenação e o estado de agregação das espécies no catalisador. A técnica se fundamenta na comparação entre a intensidade da luz espalhada na amostra analisada e a intensidade de luz espalhada por uma referência. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5 acoplado a um acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 190 a 800 nm.

Para a análise do estado de coordenação das espécies de Mo, os espectros foram obtidos pela função $F(R_{\infty})$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk, em que R_{∞} é a razão entre a intensidade de luz refletida pela amostra e a intensidade de luz refletida pela referência. As medições foram realizadas nas amostras calcinadas e a temperatura ambiente. As referências utilizadas nos respectivos catalisadores estão apresentadas na tabela III.1.

Tabela III.1 – Referências utilizadas nos cálculos dos espectros de DRS dos catalisadores

Catalisador	Referências
Mo/H-ZSM-5	H-ZSM-5
PdMo/H-ZSM-5	Mo/H-ZSM-5 Pd/H-ZSM-5 H-ZSM-5
RuMo/H-ZSM-5	Mo/H-ZSM-5 Ru/H-ZSM-5 H-ZSM-5
RuPdMo/H-ZSM-5	PdMo/H-ZSM-5 RuMo/H-ZSM-5 Mo/H-ZSM-5 Ru/H-ZSM-5 Pd/H-ZSM-5 H-ZSM-5
Ru/H-ZSM-5	H-ZSM-5
Pd/H-ZSM-5	H-ZSM-5

Para a análise do estado de agregação das espécies, foi utilizado o método proposto por Webber [4]. O espectro original foi transformado de maneira que um novo gráfico foi plotado: $[F(R_{\infty}) \times hv]^2$ vs hv , em que $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk e hv é a energia do fóton incidente (eV). O cálculo da energia de borda é feito traçando-se uma reta tangente ao ponto de inflexão dessa nova curva. O valor em que a reta tangente corta o eixo hv é o valor da energia de borda de absorção. Quanto maior este valor, menor é o número médio de íons Mo vizinhos. Valores de energia de borda de 2,7; 3,0; 3,3, 3,9 e 4,3 eV correspondem respectivamente às espécies: $[Mo_6O_{19}]^{-2}$, MoO_3 , $[Mo_7O_{24}]^{-6}$, $[Mo_2O_7]^{-2}$ e $[MoO_4]^{-2}$ com a diminuição do grau de condensação conforme é mostrado na figura III.1.

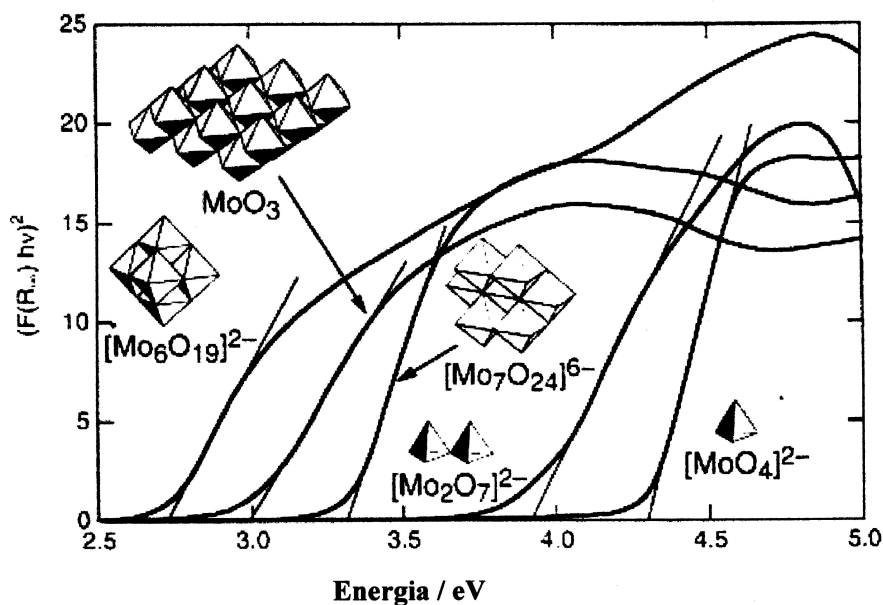


Figura III.1 – Diagrama de energia de borda de absorção [4].

III.2.2– REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A técnica de TPR consiste no acompanhamento da composição do gás de entrada e saída do reator no qual o catalisador é submetido a uma corrente diluída de H_2 . Esta técnica é aplicada na caracterização dos catalisadores para dar indicação sobre a natureza dos precursores [5].

Inicialmente, as amostras, cerca de 300mg, foram inseridas em um reator de quartzo e submetidas a um tratamento térmico que consistiu em passar um fluxo de He de 30mL/min a 150°C, por 30 minutos, pelo catalisador, e em seguida este foi resfriado a temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico, a análise de redução à temperatura ambiente foi realizada passando-se uma corrente contendo 5% H_2/Ar no catalisador para a verificação de possível redução a 25°C. Após este procedimento, deu-se início ao TPR que consistiu em passar uma corrente 5% H_2/He da temperatura ambiente até 1000°C à taxa de 10°C/min. A corrente de saída do reator foi monitorada por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, Omnistar). O espectrômetro de massas está acoplado a uma unidade de caracterização que é mostrada na figura III.2. Esta unidade foi também utilizada para os testes de caracterização TPSR e TPO.

III.2.3– REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

A técnica de TPSR consiste em passar os reagentes no leito catalítico na temperatura de reação e acompanhar os produtos na saída do reator. Esta técnica foi utilizada de maneira qualitativa, dando indícios dos possíveis produtos formados e da atividade catalítica. Por essa técnica foi possível também acompanhar o perfil de carburação dos catalisadores.

No TPSR, a massa de catalisador utilizada foi 250 mg para todas as amostras. Inicialmente, as amostras foram colocadas em um reator de quartzo e submetidas a um tratamento térmico que consistiu em passar um fluxo de He de 30mL/min a 150°C, por 30 minutos. Após o resfriamento das amostras, passou-se uma corrente contendo 20% CH₄/H₂ (100mL/min) da temperatura ambiente até 700°C, a uma taxa de 10°C/min, para acompanhamento da carburação. Quando a temperatura de 700°C foi atingida, o fluxo de H₂ foi cortado mantendo-se apenas o de CH₄ puro (20mL/min). Os sinais monitorados pelo espectrômetro de massas foram de H₂ (m/z=2), CH₄ (m/z=16), H₂O (m/z=28), CO (m/z=28), C₂H₄ (m/z=28), CO₂ (m/z=44) e C₆H₆ (m/z=78). A reação foi realizada por aproximadamente 230 minutos.

III.2.4– OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Ao término do teste catalítico, foi realizada a caracterização do coque formado nos catalisadores. O teste de TPO foi realizado através do monitoramento do consumo de oxigênio e da formação de monóxido e dióxido de carbono.

A massa de carbono oxidada foi estimada através da reação: $C_x + xO_2 \rightarrow xCO_2$, onde considerou-se que o coque não era hidrogenado e houve apenas formação de CO₂.

Inicialmente, as amostras, cerca de 100mg, foram inseridas em um reator de quartzo e submetidas a um tratamento térmico que consistiu em passar um fluxo de He de 30mL/min a 150°C, por 30 minutos, pelo catalisador, e em seguida este foi resfriado a temperatura ambiente. Posteriormente, passou-se uma corrente de 5% O₂/H₂ (20 mL/min) no catalisador da temperatura ambiente até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os sinais monitorados pelo espectrômetro de massas foram de O₂ (m/z=32), CO (m/z=28) e CO₂ (m/z=44) e H₂O (m/z=18).

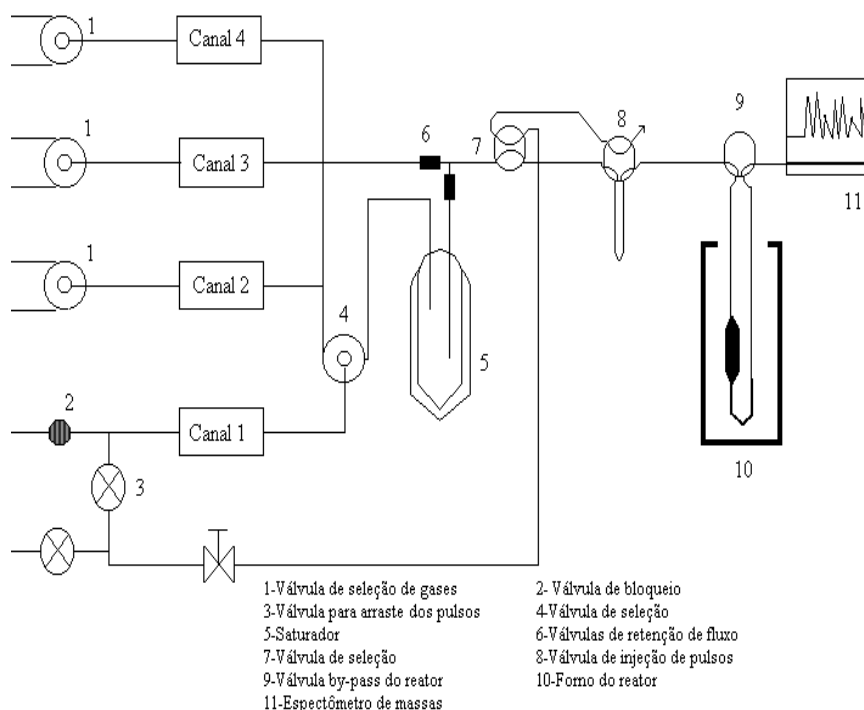


Figura III.2 – Unidade de caracterização de catalisadores

III.3 – TESTES CATALÍTICOS

A fim de se determinar o desempenho dos catalisadores, foram realizados testes catalíticos em um reator de quartzo a 700°C e pressão atmosférica. A corrente de saída do reator foi analisada em linha por um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e com um detector de ionização de chama (FID). Duas colunas capilares, uma Supel – Q plot (Supelco) , 30 m x 0,53 mm, e outra peneira molecular 5A (Supelco), 30 mx0,53 mm, foram dispostas em série através de uma válvula de 6 vias com o objetivo de se trabalhar em refluxo. O esquema da unidade onde está localizado o reator e o cromatógrafo está apresentado na figura III.3.

As amostras inicialmente eram submetidas a um fluxo de 30 mL/min de He da temperatura ambiente até 500°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e mantidas nesta temperatura por 30 min. Em seguida, as amostras eram resfriadas novamente à temperatura ambiente. Após esse tratamento térmico, iniciava-se a carburação dos catalisadores em uma corrente de 67,5 mL/min a 20% CH₄/H₂ da temperatura ambiente até 700°C a taxa de

10°C/min e mantidas a 700°C, por 2 h. Ao final das 2 h, dava-se início às corridas cortando-se o fluxo de H₂ e mantendo-se o de CH₄ puro (13,5 mL/min), por 25h, aproximadamente. Foram utilizadas massas de catalisadores iguais a 300 mg em todos os testes catalíticos.

Para cálculo de conversão de metano, taxa de formação de benzeno e seletividades a hidrocarbonetos, incluindo o coque, foi empregado o método de balanço de hidrogênio utilizado por Ha et al [6]. Este método é baseado na aproximação de que o coque formado no catalisador é pobre ou não contém hidrogênio. Assim, o H₂ que entra no sistema catalítico através do metano sai em forma de H₂ molecular e nos hidrocarbonetos formados bem como no metano que não reagiu.

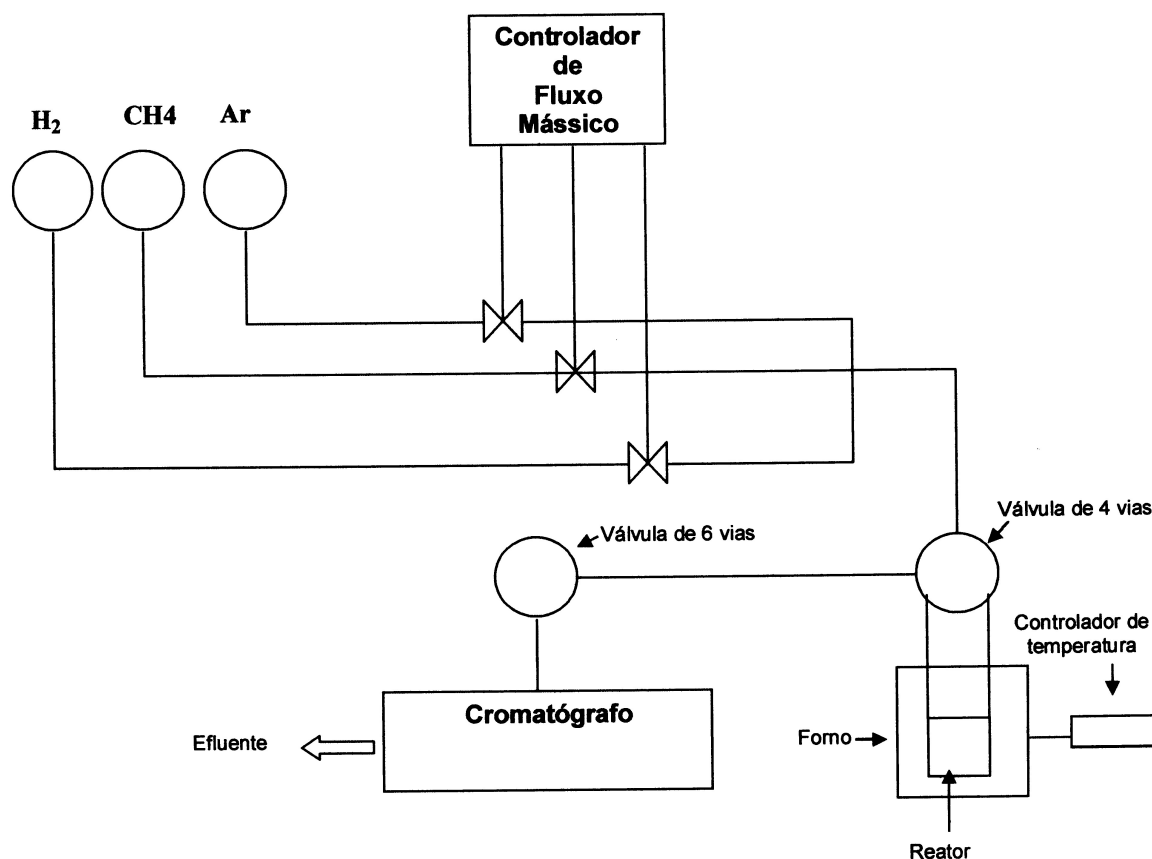


Figura III.3 – Esquema da unidade do teste catalítico

III.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SALGADO, Ana Luiza Mattoso. *Estudo dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em H-ZSM-5 na Eliminação do NO por Etanol*. 2000. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- [2] CHEN, L., LIN, L., XU, Z., LI, X., ZHANG, T., “ Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst” , *Journal of Catalysis*, v. 157,190-200,1995.
- [3] SHU, Y., XU, Y., WONG, S.T., WANG, L., GUO, X. “ Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/H-ZSM-5 catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 170, 11-19, 1997 *Journal of Catalysis* , 170. 1997.
- [4] “Effect of Local Structure on the UV-visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides” *Journal of Catalysis*, v. 151, 470-474, 1995.
- [5] FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., “Catálise Heterogênea”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [6] HA, V.T.T., TIEP, L.V., MERIAUDEAU, P., NACCACHE, C. “Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism” *Journal of Molecular Catalysis*, v.181, pp. 283-290. 2002.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VISÍVEL (DRS)

O espectro de DRS do catalisador 2% Mo/H-ZSM-5, tendo como referência a H-ZSM-5, encontra-se na figura IV.1. A amostra revelou uma única banda em torno de 240 nm. Chen et al [1], em estudos com o catalisador 2% Mo/H-ZSM-5, relacionaram a faixa de banda de absorção entre 200-300 nm a Mo (VI) em coordenação tetraédrica e entre 260-400 nm a Mo (VI) em coordenação octaédrica. Os resultados obtidos por DRS indicam que as espécies de Mo encontraram-se em coordenação tetraédrica.

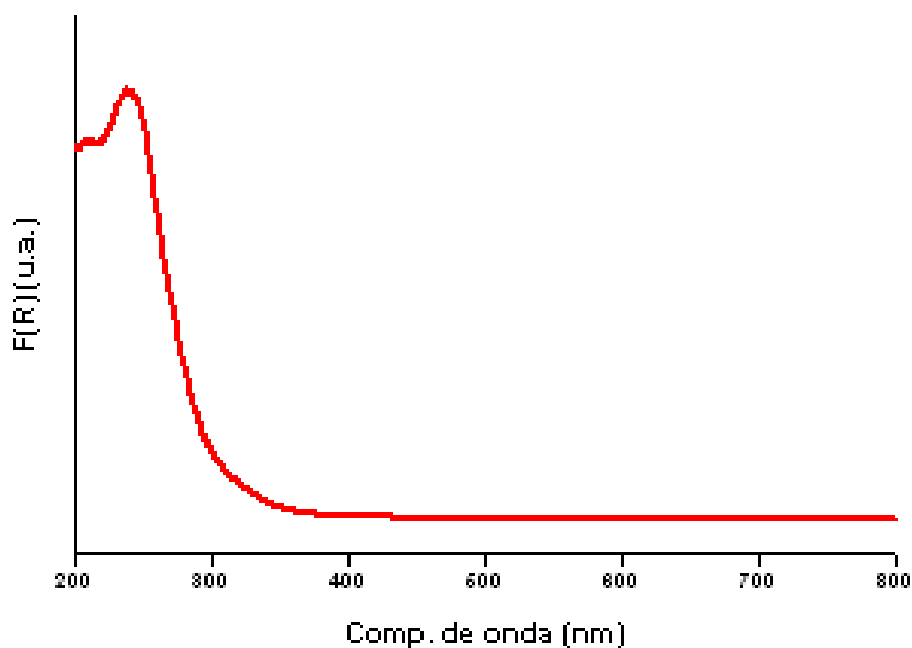


Figura IV.1 – Espectro de DRS do catalisador 2Mo/H-ZSM-5

O espectro de DRS do catalisador Pd/H-ZSM-5, tendo como referência a zeólita, e o espectro do catalisador PdMo/H-ZSM-5, tendo como referência tanto a H-ZSM-5 quanto os catalisadores Mo/H-ZSM-5 e Pd/H-ZSM-5, são mostrados nas figuras IV.2 e IV.3 respectivamente. Para o catalisador Pd/H-ZSM-5 observam-se duas bandas, uma a 253nm e outra em 350 nm e um ombro a 480 nm. Segundo a literatura [2], bandas em torno de 480 nm são devidas às transições d-d do íon Pd^{2+} no PdO. Bandas na faixa de 330 nm estão relacionadas a transferência de carga $\text{Pd} \rightarrow \text{O}$ em espécies de PdO. Bandas em torno de 290 estão relacionadas às espécies de Pd com H_2O na esfera de coordenação. Estes resultados indicam apenas a presença de espécies de PdO na superfície do catalisador, entretanto pelo método de preparação, troca iônica, era esperado que parte do Pd se encontrasse trocado na zeólita. Entretanto, deve-se observar que este estudo [2] foi realizado no catalisador Pd/ Al_2O_3 , sendo que a literatura não fornece muitas informações sobre o catalisador Pd/H-ZSM-5. SALGADO, [3], em estudos do catalisador 1%Pd/H-ZSM-5, também encontrou bandas em torno de 270, 350 e 460 nm. Entretanto, as espécies de PdO neste catalisador não foram identificadas por DRX. O autor, neste estudo, sugeriu então que a faixa de 460 nm poderia estar relacionada a íons de Pd^{2+} coordenados com os sítios de troca iônica da zeólita, indicando que parte do Pd poderia estar na superfície do catalisador e parte poderia estar trocada na zeólita.

O catalisador PdMo/H-ZSM-5, tendo como referência o Mo/H-ZSM-5, apresentou duas bandas: uma a 300 nm, outra em 450 nm e um ombro em 380 nm. Segundo a literatura [2], a primeira banda é característica de espécies de Pd^{2+} em coordenação com a H_2O e a segunda banda, em 450 nm, está relacionada à transição d-d no PdO. A banda em 290 nm no catalisador Pd/H-ZSM-5 pode estar deslocada para 300 nm no catalisador PdMo/H-ZSM-5, enquanto que a banda em 350 nm, no catalisador monometálico, pode estar deslocada para 380 nm no catalisador bimetálico. Tomando como referência o Pd/H-ZSM-5 a banda que se observa em 240 nm é referente às espécies de Mo em coordenação tetraédrica, assim como também é observado quando se toma a zeólita como referência.

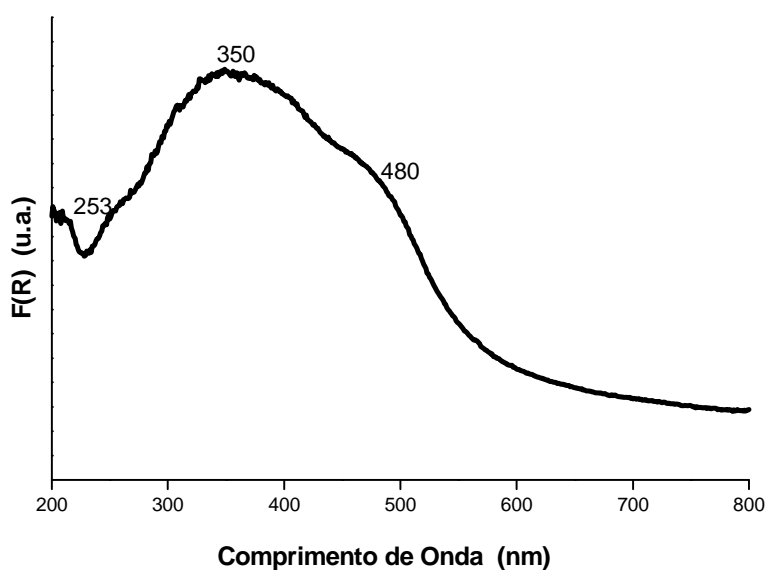


Figura IV.2 – Espectro de DRS do catalisador Pd/H-ZSM-5

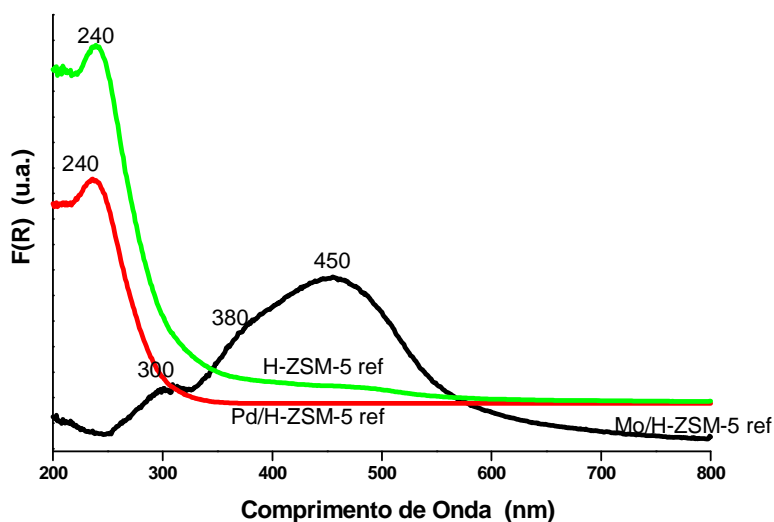


Figura IV.3 – Espectro de DRS do catalisador PdMo/H-ZSM-5

O espectro de DRS do catalisador Ru/H-ZSM-5 e do catalisador RuMo/H-ZSM-5 estão apresentados nas figuras IV.4 e IV.5 respectivamente. O catalisador Ru/H-ZSM-5 apresentou uma banda larga em na faixa de 400 a 500 nm. Segundo a literatura [4], bandas na faixa de 300 a 500 nm são devidas a uma ampla gama de complexos de rutênio com a água e/ou com o cloro. Para o catalisador RuMo/H-ZSM-5 os perfis foram feitos tomando-

se como referência a zeólita, o catalisador Mo/H-ZSM-5 e o Ru/H-ZSM-5. Tomando como referência a zeólita e o Ru/H-ZSM-5 a única banda que se observa é a de 240 nm referente às espécies tetraédricas Mo(VI). Tomando como referência o Mo/H-ZSM-5 não foi possível a visualização das espécies de Ru.

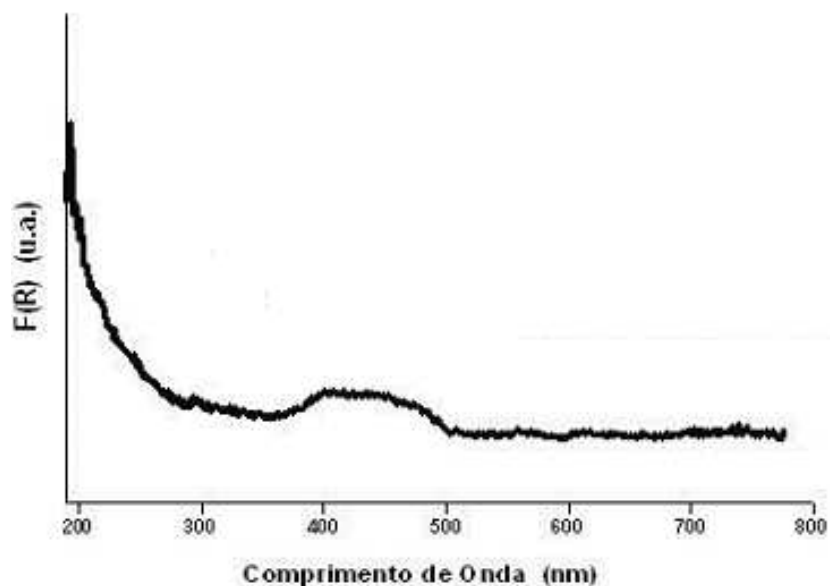


Figura IV.4 – Espectro de DRS do catalisador Ru/H-ZSM-5

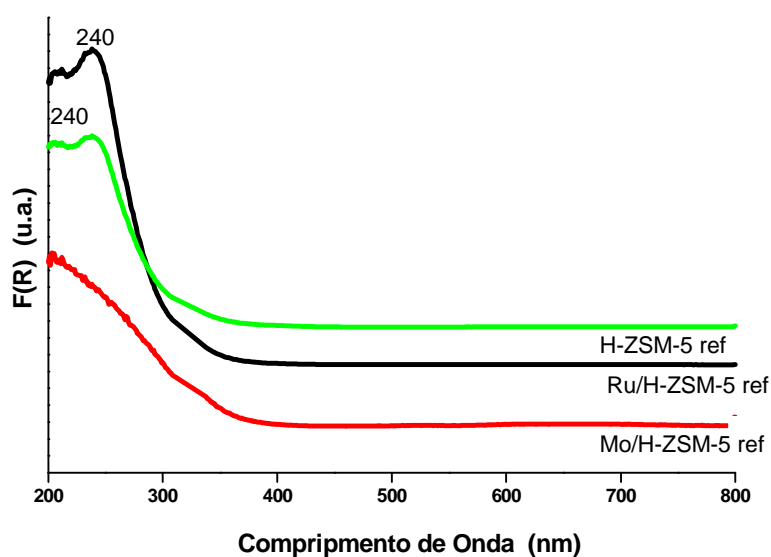


Figura IV.5 – Espectro de DRS do catalisador RuMo/H-ZSM-5

O espectro de DRS do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 pode ser visualizado na figura IV.6. Tomando-se como referência a zeólita, o Ru/H-ZSM-5 e o Pd/H-ZSM-5, o que se observa é a banda em 240nm característica das espécies Mo(VI) em coordenação tetraédrica. Tomando-se como referência o catalisador Mo/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5 obtém-se um espectro semelhante ao do Pd/H-ZSM-5, já discutido anteriormente. Quando a referência PdMo/H-ZSM-5 é tomada, há apenas uma banda em 240 nm, não sendo possível a visualização do Ru. Estes resultados indicam que as espécies de Pd e Mo no catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 encontraram-se da mesma forma que nos respectivos catalisadores Pd/H-ZSM-5 e Mo/H-ZSM-5, não sendo possível dizer o mesmo para as espécies de Ru, já que não houve visualização destas no espectro do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5.

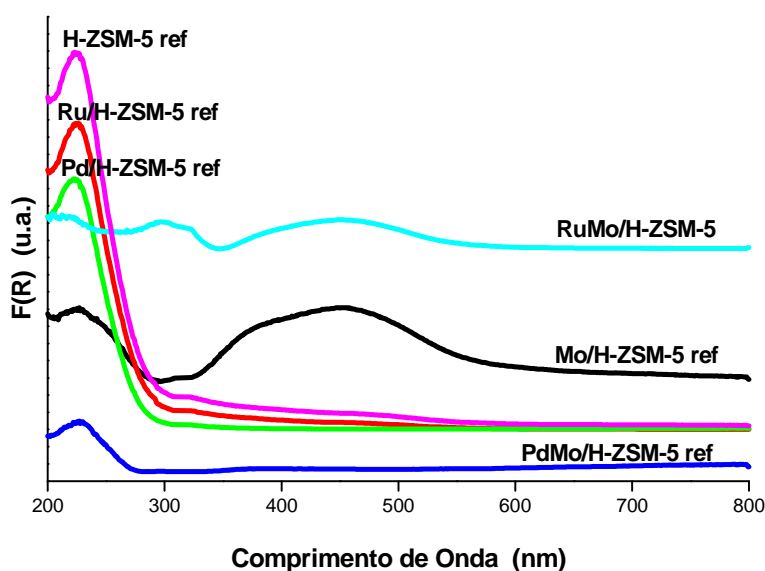


Figura IV.6 – Espectro de DRS para o catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

Para se ter uma idéia do grau de condensação das espécies de Mo nos catalisadores que contém este metal, foi realizado o cálculo da energia de borda de absorção proposto por Webber [5]. O resultado está apresentado na figura IV.7. O valor da energia encontrado foi de 4,55 eV. Segundo o autor, este valor indica que as espécies encontram-se isoladas no suporte sob a forma de $[\text{MoO}_4]^{2-}$, o que concorda com os resultados obtidos por DRS pelo método de Kubelka-Munk. Para todos os outros catalisadores que contém Mo

foram encontrados os mesmos valores de energia de borda de absorção, indicando que o estado das espécies de Mo são os mesmos nestes catalisadores.

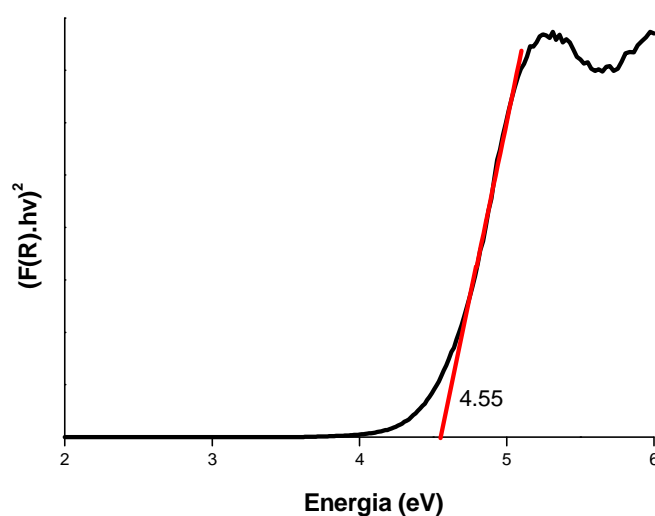


Figura IV.7 – Determinação da Energia de Borda de Absorção para o catalisador Mo/H-ZSM-5

IV.2– REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

O perfil de TPR da zeólita está apresentado na figura IV.8. A zeólita não apresentou consumo de H₂ nem a temperatura ambiente nem ao longo do TPR.

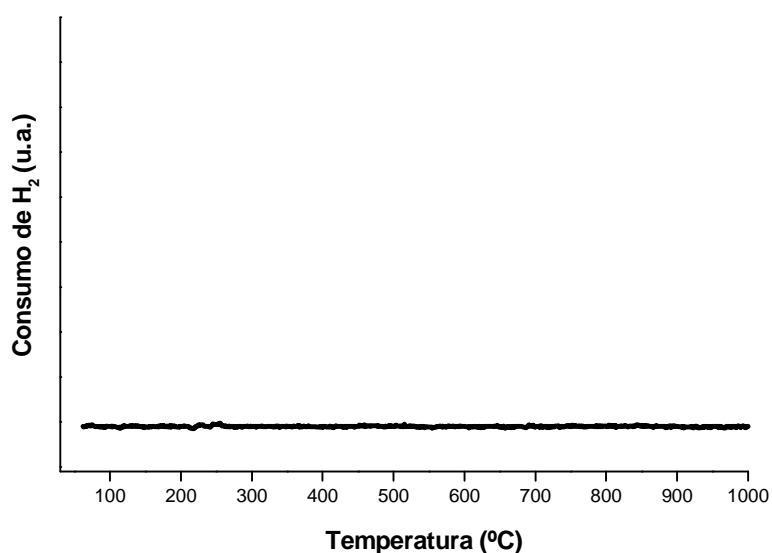


Figura IV.8 – Perfil de TPR da zeólita H-ZSM-5

O perfil de TPR do catalisador Mo/H-ZSM-5 encontra-se na figura IV.9. Para melhor visualização o perfil foi ampliado. Não foi observada redução à temperatura ambiente. O catalisador apresentou um pico de consumo de H_2 em 450 °C, um segundo em torno de 650 °C e um terceiro em torno de 950 °C. Estes resultados concordam com os obtidos por Wang et. al [6] e , segundo os autores, o primeiro pico de redução está relacionado à redução de MoO_3 polimolibdato a MoO_2 , o segundo à redução de MoO_3 cristalino a MoO_2 e o terceiro seria a redução do MoO_2 a Mo . Estes resultados indicam que o catalisador encontra-se, depois de calcinado, na forma MoO_3 na superfície do catalisador, conforme observado também por Lunsford [7].

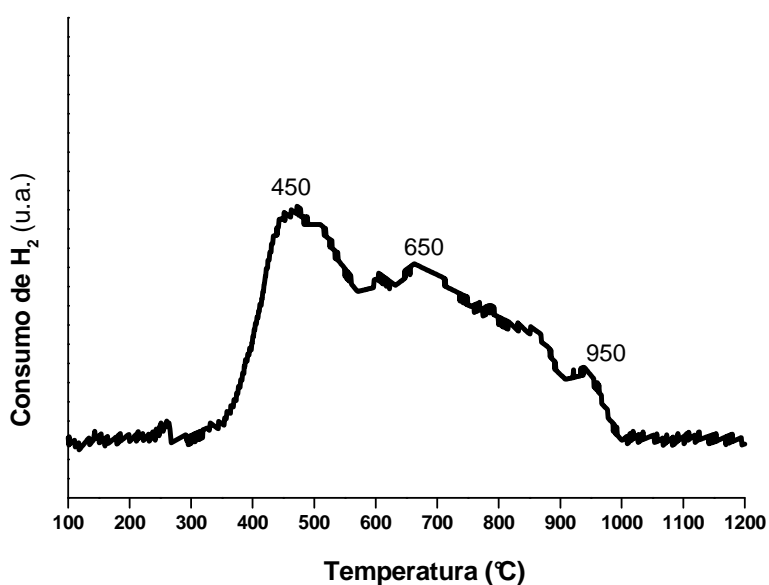


Figura IV.9 – Perfil de TPR do catalisador Mo/H-ZSM-5

O perfil de TPR do catalisador Pd/H-ZSM-5 está apresentado na figura IV.10. O perfil do catalisador foi ampliado para melhor visualização. O catalisador apresentou forte redução à temperatura ambiente relacionada à partículas de PdO localizadas na superfície do catalisador e formadas durante a calcinação[3]. Em torno de 90°C e de 300°C houve dois picos negativos de consumo de H_2 relativos à decomposição de hidreto de paládio, formado durante a redução do PdO. Uma faixa de redução entre 350 e 600°C pode ser observada. Zina el al [8] estudaram os catalisadores Pd/H-Y e PdMo/H-Y. Segundo os autores para o catalisador Pd/H-Y reduções em temperaturas entre 300 e 400°C são

devidas às espécies $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{O}_{\text{zeo}})_x^{2+}$, para $x=1,2$ e 3 , ou seja Paládio trocado na zeólita. Reduções em torno de 500°C foram atribuídas pelos autores aos íons Pd^+ .

O perfil de TPR do catalisador Pd/H-ZSM-5 indica a presença de Pd trocado na zeólita, apesar de a maior parte se encontrar na superfície, conforme indicou a técnica de DRS e o próprio perfil de redução do catalisador à temperatura ambiente.

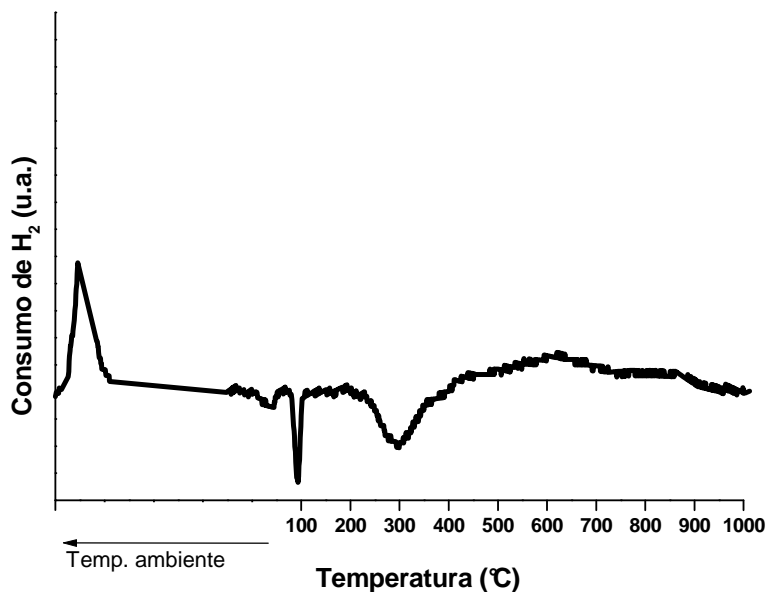
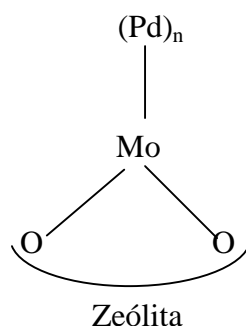


Figura IV.10 – Perfil de TPR do catalisador Pd/H-ZSM-5

O perfil de TPR do catalisador PdMo/H-ZSM-5 encontra-se na figura IV.11. O catalisador também apresentou redução à temperatura ambiente devida as espécies de PdO. Um segundo pico em torno de 150°C foi observado para este catalisador, entretanto não o foi para o catalisador Pd/H-ZSM-5. Isto pode indicar que a redução do Mo no catalisador bimetálico deu-se, em parte, em menor temperatura, visto que as quantidades correspondentes ao consumo de H_2 a temperatura ambiente em ambos os catalisadores possuem aproximadamente o mesmo valor. Não houve nenhum pico de dessorção de H_2 ao longo do TPR. Não foi observado consumo de H_2 na faixa de 300 a 400°C , faixa esta relacionada à redução de $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{O}_{\text{zeo}})_x^{2+}$, para $x=1,2$ e 3 no catalisador Pd/H-ZSM-5.

O ombro de redução na faixa de 450 a 600 °C pode estar relacionado à redução do Mo restante e do Pd⁺, como já discutido anteriormente, e o pico largo na faixa de 700 a 800°C está relacionado a redução do Mo.

Zina et al [8] estudaram o catalisador bimetálico PdMo/H-Y na reação de combustão do metano. O perfil de TPR para este catalisador também apresentou diferenças em relação ao catalisador monometálico Pd/H-Y, sendo que a adição de Mo ao catalisador monometálico também diminuiu as temperaturas de consumo de H₂ em geral. Entretanto, a principal diferença que ocorreu quando da adição de Mo ao sistema catalítico Pd/H-Y foi a ausência, no catalisador PdMo/H-Y, do pico de redução referente ao Pd(H₂O)_{4-x}(O_{zeo})_x², concordando com os resultados obtidos para os catalisadores Pd/H-ZSM-5 e PdMo/H-ZSM-5. Para tentar explicar este fato, os autores realizaram micrografia eletrônica de transmissão (MET) nos catalisadores Pd/H-Y e PdMo/H-Y. Foi encontrada uma distribuição homogênea de Pd em ambos os catalisadores, porém eles observaram partículas muito maiores no catalisador PdMo/H-ZSM-5, que foram atribuídas ao um complexo Mo_xPd_y, conforme o esquema:



Poderia ser então a presença do complexo entre Pd e Mo a razão da redução do Mo em temperaturas mais baixas no catalisador PdMo/H-ZSM-5: estando o Pd e o Mo em contato íntimo, a molécula de H₂ poderia se dissociar nos sítios metálicos de Pd, migrando em seguida para a fronteira deste metal, onde então reduziria o Mo.

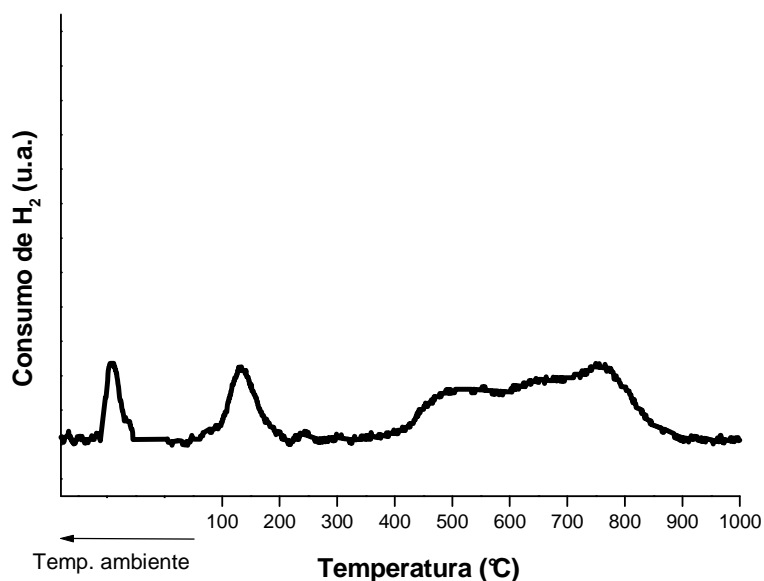


Figura IV.11 – Perfil de TPR do catalisador PdMo/H-ZSM-5

Os perfis de TPR dos catalisadores Ru/H-ZSM-5, RuMo/H-ZSM-5 e Mo/H-ZSM-5 podem ser visualizados na figura IV.12. Para o catalisador Ru/H-ZSM-5 houve um pico de redução em torno de 177°C. Mazzieri et al [9] estudaram a redutibilidade do RuCl₃ suportado em alumina. Eles observaram dois máximos de redução: o primeiro em torno de 140°C e o segundo em 180°C. Segundo os autores, a primeira temperatura de redução é a mesma do RuCl₃ não suportado, enquanto que a segunda refere-se ao óxido de rutênio, RuO₂, formado devido à exposição do catalisador ao ar durante a calcinação. Nesta dissertação, foi encontrado um único pico em 177°C, o que possivelmente indica que houve a transformação do RuCl₃ em RuO₂ durante a calcinação.

Para o catalisador RuMo/H-ZSM-5 observou-se um pico de redução a 200°C, relativo à redução do Ru, um pico em 580°C seguido de um ombro em torno de 760°C. Esses picos em altas temperaturas são devidos à redução do Mo apenas, já que o consumo de H₂, correspondente à redução do Ru, é praticamente o mesmo nos catalisadores Ru/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5. Entretanto, esse perfil obtido para o RuMo é diferente daquele obtido para o catalisador Mo/H-ZSM-5, indicando que a adição de Ru ao catalisador Mo/H-ZSM-5 não melhorou a redução do Mo.

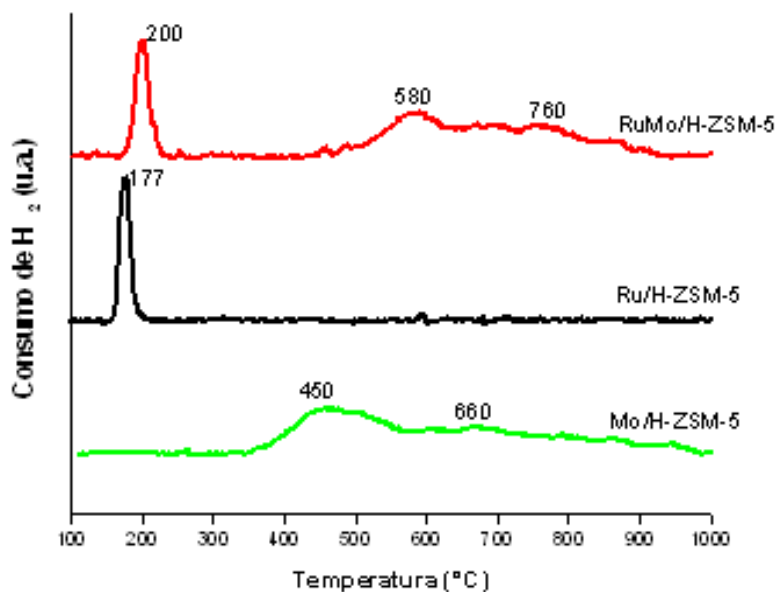


Figura IV.12 – Perfil de TPR dos catalisadores Ru/H-ZSM-5, Mo/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5

O perfil de TPR do catalisador trimetálico RuPdMo/H-ZSM-5 encontra-se na figura IV.13. O catalisador apresentou redução à temperatura ambiente referente ao Pd. Um pico negativo em 90°C referente ao hidreto de Paládio. O pico em 190°C pode ser proveniente da redução do Ru e/ou do Mo, visto que a presença de Pd diminui a temperatura de redução do Mo, conforme se observou para o catalisador PdMo/H-ZSM-5. O catalisador apresentou um ombro entre 200 e 400°C que podem estar relacionados tanto à redução de $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{O}_{\text{zeo}})_x^{2+}$, para $x=1,2$ e 3 [8] quanto a do Mo, conforme foi observado para o catalisador PdMo/H-ZSM-5. O pico em torno de 700°C é referente à redução do Mo^{4+} . O perfil de TPR deste catalisador é diferente do perfil encontrado para o catalisador PdMo/H-ZSM-5 entre as temperaturas 200 e 300°C, o que indica que provavelmente as espécies de Pd e Mo não se encontraram da mesma forma nos catalisadores PdMo/H-ZSM-5 e RuPdMo/H-ZSM-5.

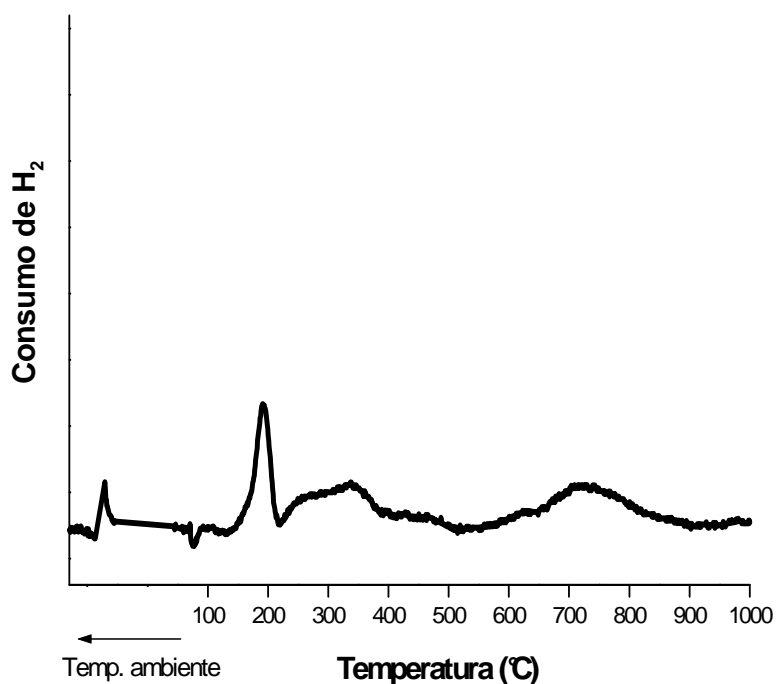


Figura IV.13 – Perfil de TPR do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

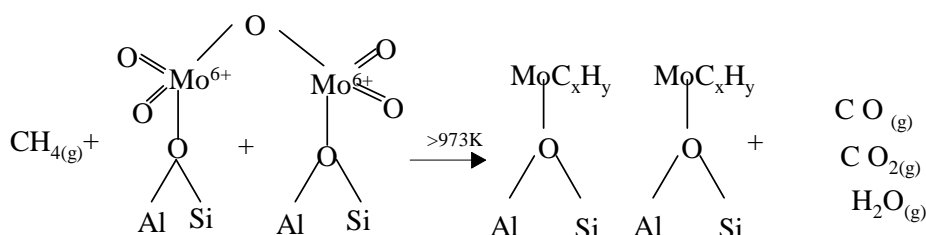
IV.3– REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Esta técnica foi utilizada qualitativamente no intuito de se averiguar indícios das atividades dos catalisadores. Assim, puderam ser averiguados os perfis de carburação, bem como os catalisadores ativos para a reação e que posteriormente passariam pelo teste catalítico quantitativo.

Os perfis de carburação e de TPSR dos catalisadores podem ser visualizados nas figuras IV.14, IV.15 e IV.16 respectivamente. O perfil de formação de água para o catalisador Mo/H-ZSM-5 está concordante com aquele obtido por Souza [10]. O primeiro pico, a 250°C, pode estar relacionado com água adsorvida na zeólita. O segundo em 450°C está relacionado à redução do Mo (VI) a Mo (IV) conforme a reação $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ [10]. Próximo a 700°C há nova formação de H₂O, sendo esta relacionada à formação do carbetto através da reação [10]:



De fato, a formação de H_2O próximo a 700°C coincide com a formação de CO para este catalisador, sendo a saída de CO o indicativo para o final da carburação [10]. Segundo Iglesia et al. [11], a saída de CO , CO_2 e H_2O indica a formação do carbeto segundo a reação:



O catalisador $\text{Ru}/\text{H-ZSM-5}$ apresentou um único pico de formação de H_2O a 170°C relativo à redução do Ru . O catalisador $\text{RuMo}/\text{H-ZSM-5}$ apresentou o primeiro pico de formação de H_2O em 200°C , relativo à redução do Ru , e o segundo em 470°C , sendo este provavelmente relacionado a redução de Mo .

O catalisador $\text{Pd}/\text{H-ZSM-5}$ apresentou picos de H_2O relativos à redução do Pd . O catalisador $\text{PdMo}/\text{H-ZSM-5}$ apresentou um pico largo de saída de H_2O em 300°C , o que pode ser atribuído à redução do Mo promovida pelo Pd . O catalisador $\text{RuPdMo}/\text{H-ZSM-5}$ apresentou perfil de formação de H_2O bastante diferente dos demais. Um único pico largo ocorreu em 190°C . Esta formação de H_2O é devida provavelmente às reduções dos metais Pd , Ru e Mo que ocorreram juntas em temperaturas bem próximas, apesar de não ter sido observado esse comportamento no TPR. A redução do Ru se dá em torno de $170\text{-}200^\circ\text{C}$. O efeito de diminuição da temperatura de redução do Mo , causado pelo Pd , já tinha sido observado no TPR do catalisador $\text{PdMo}/\text{H-ZSM-5}$ e agora parece se repetir durante a carburação do catalisador $\text{RuPdMo}/\text{H-ZSM-5}$.

Os picos de formação de CO encontrados para o catalisador $\text{Pd}/\text{H-ZSM-5}$ são provavelmente devidos à reação de combustão do metano. O primeiro pico teve sua formação em torno de 220°C . De fato, catalisadores a base de Pd são considerados os mais ativos na reação de combustão do metano em baixas temperaturas [8]. O catalisador $\text{Ru}/\text{H-ZSM-5}$ não apresentou formação considerável de CO durante o TPSR.

O catalisador RuMo/H-ZSM-5 apresentou dois picos de saída de CO no TPSR. O primeiro pode estar relacionado a formação do β -Mo₂C, enquanto que o segundo refere-se a formação do intermediário da reação, eteno, cujo sinal ($m/z=28$) é o mesmo do CO. Os catalisadores Mo/H-ZSM-5, PdMo/H-ZSM-5 e RuPdMo/H-ZSM-5 apresentaram formação de CO próximo a temperatura de 700°C o que confirma a formação do β -Mo₂C nestes catalisadores. Observa-se que o sinal de CO não retorna à linha de base para estes catalisadores após a sua formação. Isso ocorre, pois logo após a formação do carbeto há a formação de eteno, intermediário da reação, e o sinal de ambos, CO e eteno, são os mesmos no espectrômetro de massas, não sendo assim distinguidos.

Os catalisadores que contém Mo foram capazes de formar benzeno enquanto que os catalisadores Pd/H-ZSM-5 e Ru/H-ZSM-5 não. A formação de benzeno teve início próximo aos 700°C. Estes resultados confirmam a importância do β -Mo₂C como fase ativa para a desidro-aromatização do metano.

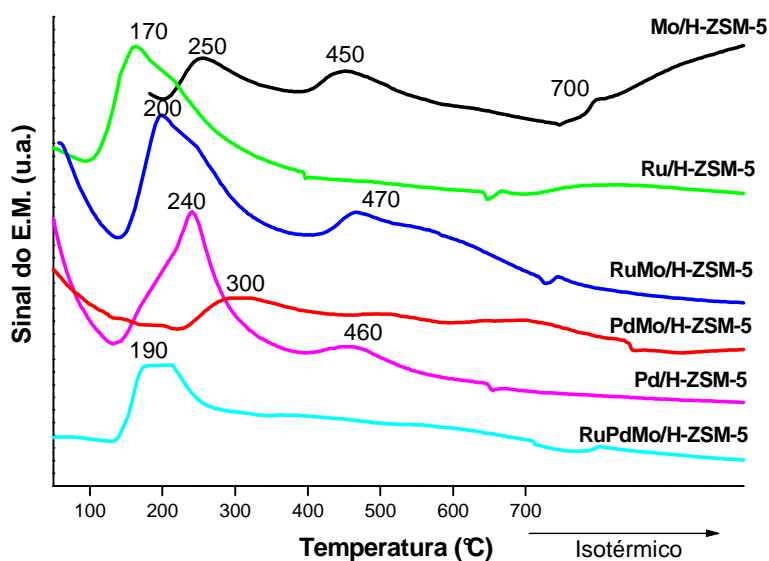


Figura IV.14 – Perfil de Formação de H₂O durante a carburação

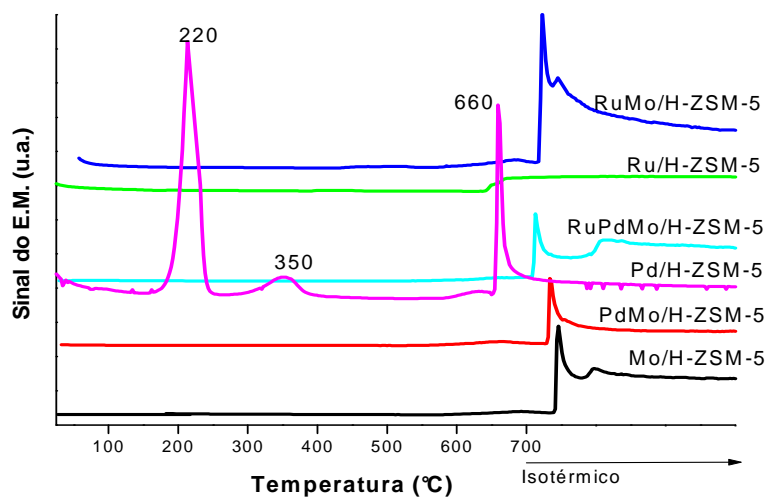


Figura IV.15 – Perfil de CO durante a carburação

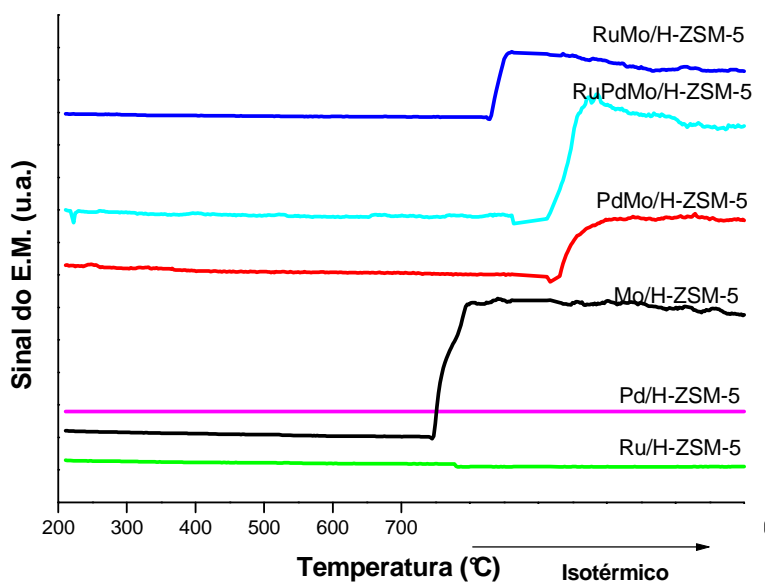


Figura IV.16 – Perfil de formação de benzeno nos catalisadores

IV.4 – TESTE CATALÍTICO

Os resultados do teste catalítico dos catalisadores estão apresentados nas figuras IV.17, IV.18, IV.19, IV.20, IV.21, IV.22 e IV.23, em termos de conversão de metano, taxa de formação de benzeno, seletividade para benzeno, eteno, naftaleno, C₁₁ e coque respectivamente. Os catalisadores que não apresentaram atividade catalítica no TPSR não foram submetidos aos testes catalíticos.

O catalisador Mo/H-ZSM-5 apresentou conversão inicial em torno de 6,5%. Lunsford et al. [12] encontram para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 (SAR=25) a 700°C e 1 atm conversão inicial em torno de 8%, porém a velocidade espacial (WHSV) utilizada foi 800h⁻¹. Weckhuysen et al. [13], por sua vez, encontraram conversão de metano em torno de 7,6% para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 (SAR=25) a 750°C e velocidade espacial de 800h⁻¹. A obtenção de conversões de metano abaixo do valor encontrado na literatura pode ser devido à maior velocidade espacial utilizada nesta dissertação: 13,5 mL/min, velocidade espacial (WHSV) 2700 h⁻¹. De fato, Chen et al [1] obtiveram conversão de metano em torno de 6% para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 (SAR=28) submetido a fluxo de metano de 13 mL/min a 700°C e 1 atm.

O valor obtido para a taxa de formação de benzeno para a primeira hora de reação foi em torno de 270 nmol/gcat.s. Ma et al [14] obtiveram para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 (SAR=25) a 700°C e 1 atm, taxa de formação de benzeno em torno de 663 nmol/gcat.s. Por outro lado, Ha et al [15] encontraram para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 (SAR=26), porém a 650°C e 1 atm, taxa de formação de benzeno em torno de 35 nmol/gcat.s. Observa-se que valor mais baixo encontrado por estes autores é devida a menor temperatura utilizada.

As seletividades a benzeno dos catalisadores giraram em torno de 30%, exceto para o catalisador PdMo/H-ZSM-5, que apresentou seletividade a benzeno em torno de 20%. As seletividades a coque giraram em torno de 50-60%, exceto para o catalisador RuPdMo/H-ZSM-5, que foi bastante seletivo para naftaleno. As seletividades a benzeno existentes na literatura para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5, a 700°C e 1 atm, giram em torno de 60-80% [13]. As discrepâncias encontradas nos valores de seletividade, conversão de metano e taxa de formação de benzeno são devidas ao método de cálculo utilizado pelos diferentes autores. O método de cálculo empregado nesta dissertação é o mesmo de Ha et al [15], entretanto estes autores utilizaram temperatura de reação de 650°C, o que dificulta a

comparação dos resultados. Estes autores obtiveram para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 seletividade a benzeno, eteno, naftaleno e coque em torno de 35, 4, 12 e 30% respectivamente. A seletividade a coque destes autores foi menor devido a menor temperatura de reação utilizada.

Observa-se pelos gráficos que o catalisador RuMo/H-ZSM-5 teve o melhor desempenho catalítico tanto em relação à conversão de metano quanto em relação à taxa de formação de benzeno, sendo inclusive mais estável em relação aos outros catalisadores. Esses dados concordam com os obtidos por Shu et al [16]. Entretanto, a razão da superior atividade do catalisador RuMo/H-ZSM-5 alegada pelos autores não foi verificada neste trabalho. Segundo os autores, o efeito promotor do Ru é devido a uma melhora na redutibilidade do Mo na presença deste promotor. O catalisador RuMo/H-ZSM-5 foi o mais seletivo para eteno, espécie intermediária produzida nos sítios de Mo, e o menos seletivo para naftaleno. Este último é provavelmente um precursor de outros hidrocarbonetos poliaromáticos responsáveis pela desativação do catalisador por bloqueio tanto da superfície quanto dos canais da zeólita.

A adição de Pd ao catalisador Mo/H-ZSM-5 causou um efeito negativo na reação, visto que tanto a conversão de metano quanto a taxa de formação de benzeno foram inferiores ao Mo/H-ZSM-5 este catalisador foi também bastante seletivo a espécies C₁₁.

O catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 possuiu atividade inicial superior, apresentando, entretanto, forte desativação logo após. O perfil de conversão foi semelhante ao do PdMo/H-ZSM-5. Observa-se que catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 foi o mais seletivo para naftaleno. Parece que a adição de Pd ao catalisador RuMo/H-ZSM-5 favoreceu a formação de hidrocarbonetos poliaromáticos que posteriormente causaram a desativação do catalisador.

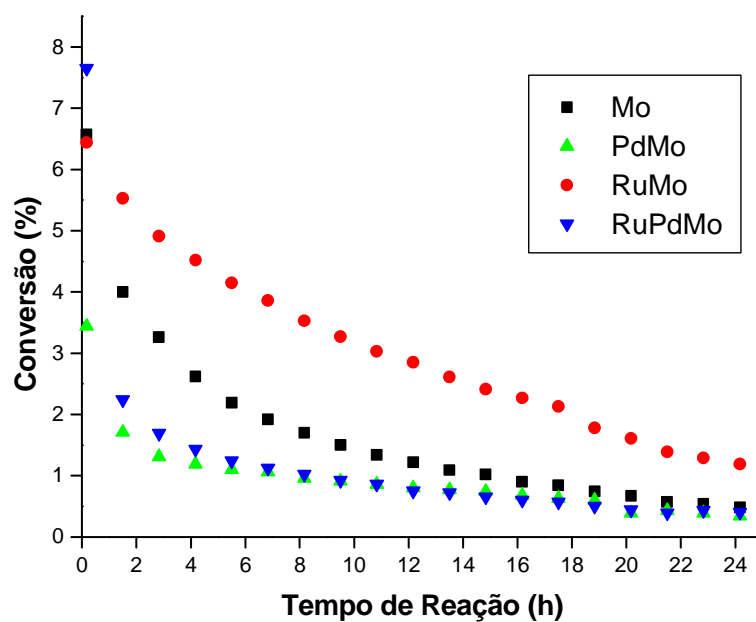


Figura IV.17 – Conversão de metano

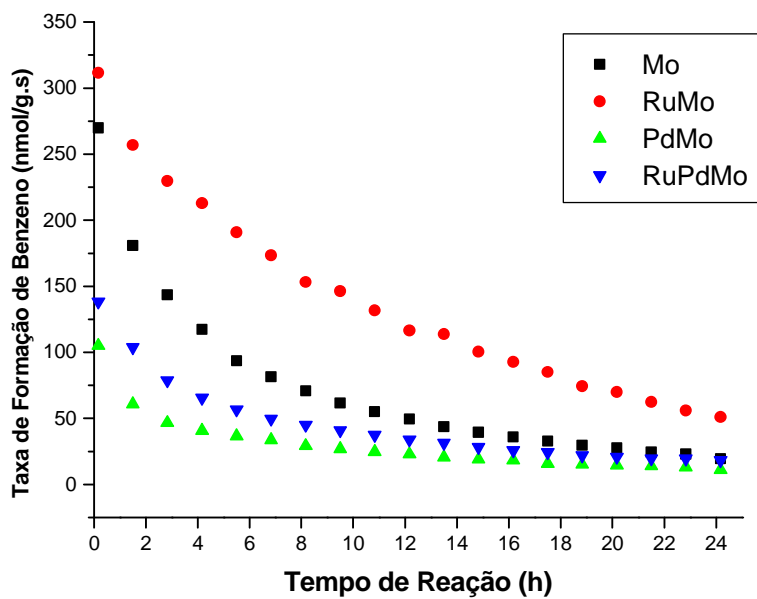


Figura IV.18 – Velocidade de formação de benzeno

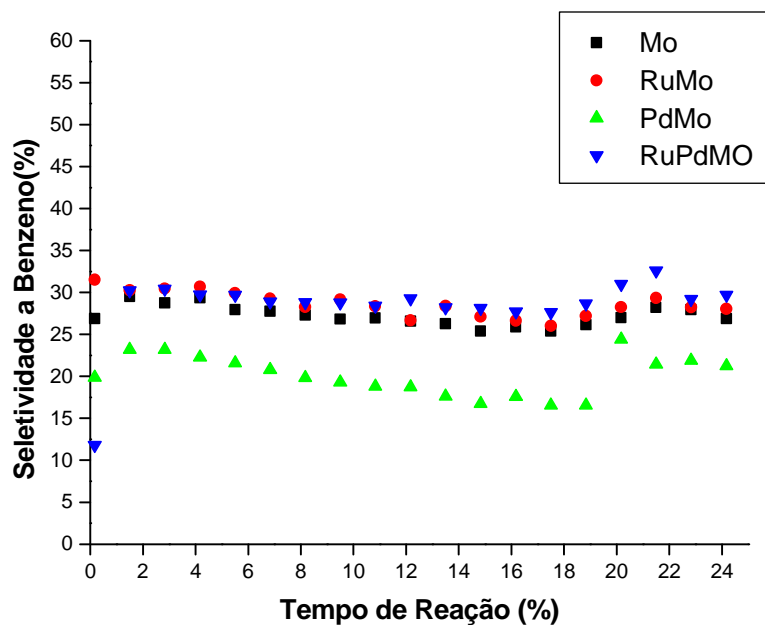


Figura IV.19 – Seletividade a benzeno

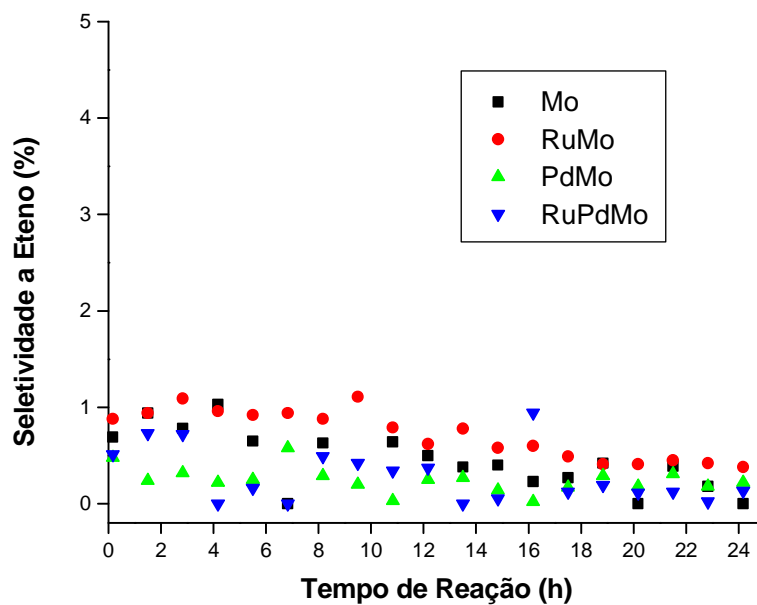


Figura IV.20 – Seletividade a eteno

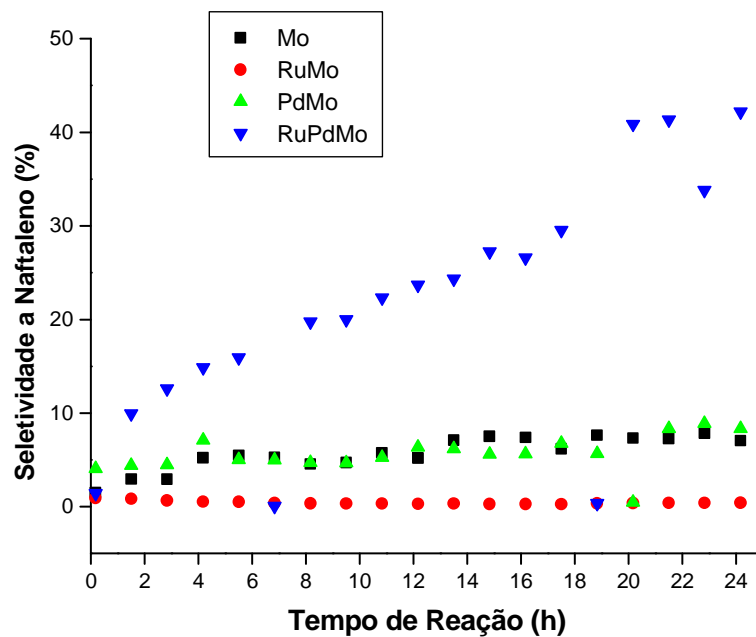


Figura IV.21 Seletividade a Naftaleno

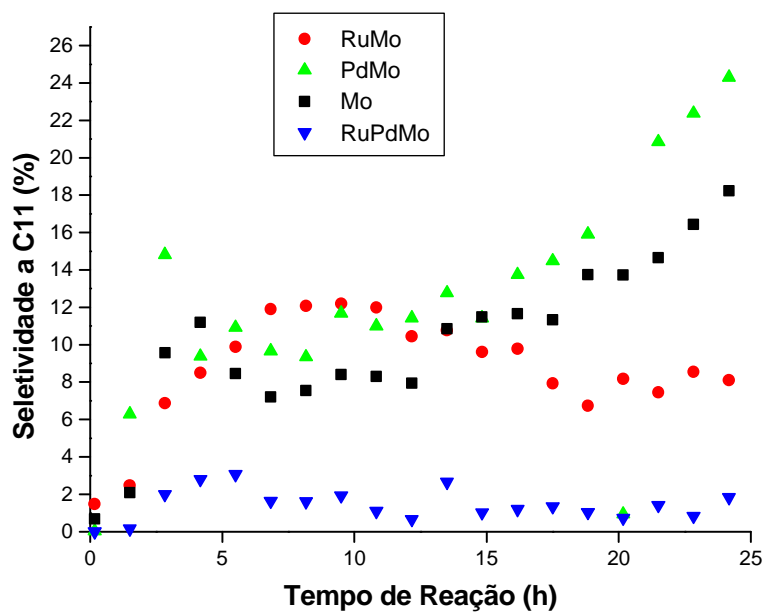


Figura IV.22 – Seletividade a C₁₁

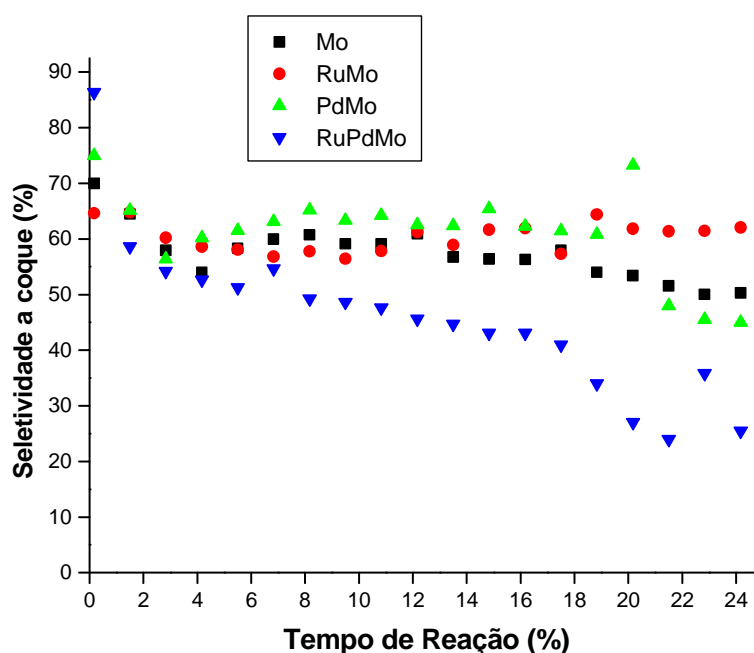


Figura IV.23 – Seletividade a Coque

IV.5 – OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Esta técnica permite caracterizar o tipo de coque e fazer uma estimativa de sua quantidade formada no catalisador durante o teste catalítico.

O perfil de consumo de O_2 dos catalisadores Mo/H-ZSM-5, PdMo/H-ZSM-5, RuMo/H-ZSM-5 e RuPdMo/H-ZSM-5, após a reação, da temperatura ambiente até 800°C estão apresentados nas figuras IV.24, IV.25, IV.26 e IV.27. Os dados quantitativos de consumo de O_2 estão apresentados na tabela IV.1. A quantidade de carbono depositado no catalisador Mo/H-ZSM-5 foi aproximadamente 85 mg/g cat . Liu et al [17] observaram formação de cerca de 80 mg/g cat no catalisador 6%Mo/H-ZSM-5 após reação a 750°C e por 3 horas. Esta quantidade é bastante elevada visto que o TPO realizado pelos autores foi após 3 horas de reação, enquanto que o TPO nesta dissertação foi realizado após 25 horas de teste catalítico. Entretanto as temperaturas foram diferentes e temperaturas mais altas acarretam em maior formação de coque.

O catalisador Mo/H-ZSM-5 apresentou um pico de consumo de O_2 que se iniciou por volta de 350°C e teve um máximo a 530°C . Um leve ombro foi formado em torno de 600°C .

O perfil de TPO do catalisador PdMo/H-ZSM-5 apresentou consumo de O₂ e formação de CO₂ com dois picos: o primeiro menos acentuado em torno de 530°C e o segundo mais intenso a 620°C. Houve pequena formação de H₂O acima de 600°C.

O catalisador RuMo/H-ZSM-5 apresentou também dois picos de formação de CO₂ porém o primeiro, em torno de 570°C, foi o mais intenso e enquanto que o segundo foi o menos intenso e ocorreu em 640°C.

O catalisador trimetálico apresentou perfil bastante semelhante ao PdMo/H-ZSM-5 porém com a temperaturas do máximo de pico de CO₂ diferentes: o primeiro ocorreu a 420°C e o segundo a 520°C. Em todos os catalisadores houve leve formação de H₂O acima de 600°C.

Tan et al. [18] estudaram o perfil de TPO do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 após reação a 700°C por 6 h. Os autores observaram formação de CO₂ espelhado ao consumo de O₂. O consumo de O₂ e a formação de CO₂ apresentaram 2 picos: o primeiro a 550°C e o segundo a 670°C. Não houve formação considerável de H₂O, apenas um pequeno ombro acima de 500°C. Segundo os autores, esses resultados indicam a presença de dois tipos de coque. O primeiro, que é queimado em temperaturas mais baixas e que não é acompanhado de saída de H₂O, está associado à oxidação da fase carbídica e é pobre em hidrogênio. O segundo tipo acompanha saída de H₂O, é o coque levemente hidrogenado queimado em temperaturas mais altas e está associado à oxidação dos hidrocarbonetos formados na superfície do suporte.

As diferenças obtidas nos perfis de TPO dos catalisadores refletem os resultados do teste catalítico. O catalisador PdMo/H-ZSM-5 apresentou consumo de O₂ ligeiramente superior ao Mo/H-ZSM-5 e conseqüentemente maior formação de espécies de carbono em sua superfície, por este motivo sua atividade catalítica foi inferior aos demais. Além disso, o pico mais intenso de formação de CO₂ foi o segundo, a 620°C, o que indica que formou-se mais do tipo de coque hidrogenado proveniente da condensação de hidrocarbonetos, o que concorda com o resultado do teste catalítico, já que este catalisador foi bastante seletivo a naftaleno. A desativação do catalisador deveu-se ao bloqueio dos sítios internos e da superfície da zeólita.

No catalisador RuMo/H-ZSM-5 o pico de oxidação mais intenso foi o primeiro, a 570°C, o que indica que o tipo de coque formado em maior quantidade neste catalisador foi a espécie pobre em hidrogênio, relacionada as espécies de carbeto. Além disso, o consumo

de O₂ foi o menor de todos, indicando menor formação de espécies de carbono em sua superfície, e conseqüentemente menor desativação, conforme obtido pelo teste catalítico.

O catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 apresentou perfil semelhante ao PdMo/H-ZSM-5, porém seu consumo de O₂ foi ligeiramente menor do que o dos catalisadores Mo/H-ZSM-5 e PdMo/H-ZSM-5 e maior do que o RuMo/H-ZSM-5. Por essa razão, o resultado obtido para este catalisador é contraditório ao do teste catalítico. Entretanto, esse fato pode elucidar um fato importante em relação às espécies de carbono responsáveis pela desativação do catalisador: o catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 teve formação de coque próxima aos catalisadores Mo/H-ZSM-5 e PdMo/H-ZSM-5 mas desativou muito mais logo no início da reação e, além disso, formou-se em maior quantidade o segundo tipo de coque.

Portanto, este tipo de coque, relacionado à condensação de hidrocarbonetos poliaromáticos, parece ser o principal responsável pela desativação do catalisador. Em contra-partida, no catalisador RuMo/H-ZSM-5 formou-se mais do tipo mais leve de coque e este catalisador apresentou menor desativação.

A condensação de hidrocarbonetos poliaromáticos parece ser a principal causa da desativação dos catalisadores, enquanto que a deposição de espécies de carbono leves parece melhorar a estabilidade do catalisador.

Lunsford et al. [12], em seus estudos sobre o papel do Mo₂C na reação, sugeriram que a deposição de certa quantidade de carbono no catalisador seria benéfico para a sua performance. Segundo os autores, há a necessidade de formação de depósitos de carbono no carvão para bloquear sítios extremamente ativos e assim prevenir mais deposição de coque e conseqüente desativação precoce.

O efeito benéfico de depósitos de carbono já foi observado por outros autores sobre sistemas catalíticos que envolvem a formação de carvão. Em um estudo sobre ativação das ligações C-H e C = C em carbões de metais, Chen et al [19] observaram que a interação entre 1,3-butadieno e o carvão de vanádio era suficientemente forte para que ocorresse a decomposição do hidrocarboneto mesmo quando a superfície do catalisador tinha a razão C/V de 1. De fato, a adição de Ru ao catalisador Mo/H-ZSM-5 parece favorecer a formação de um coque leve nos sítios muito ativos de Mo. Seria um mecanismo tipo camada passivadora. Dessa forma, o efeito promotor causado pela adição de Ru ao catalisador Mo/H-ZSM-5 estaria na prevenção de formações de coque mais sérias e conseqüente desativação precoce do catalisador.

Tabela IV.1 – Consumo de O₂ e Carbono oxidado o durante TPO

Catalisador	Consumo de O ₂ (mmol/gcat)	Carbono oxidado (mg/gcat)
Mo/H-ZSM-5	7,0	85
PdMo/H-ZSM-5	7,3	88
RuMo/H-ZSM-5	4,2	51
RuPdMo/H-ZSM-5	6,8	82

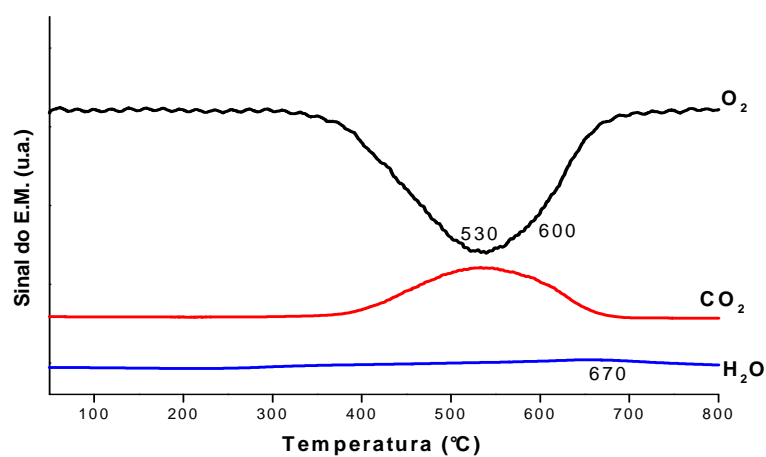


Figura IV.24 – Perfil de oxidação do catalisador Mo/H-ZSM-5

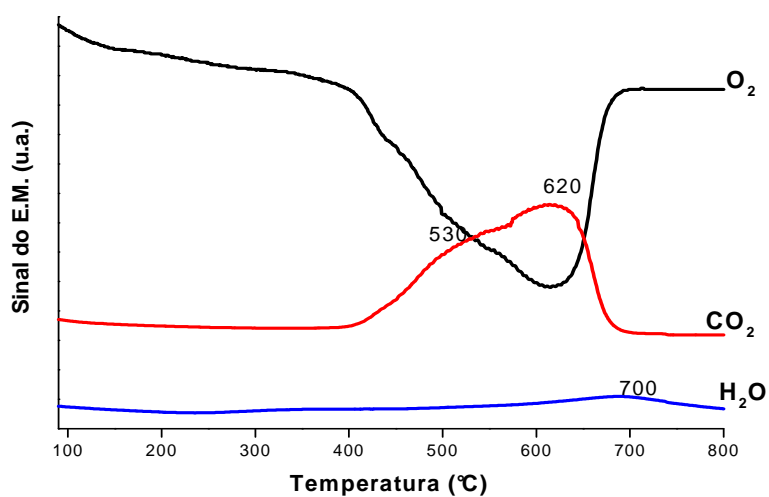


Figura IV.25 – Perfil de TPO do catalisador PdMo/H-ZSM-5

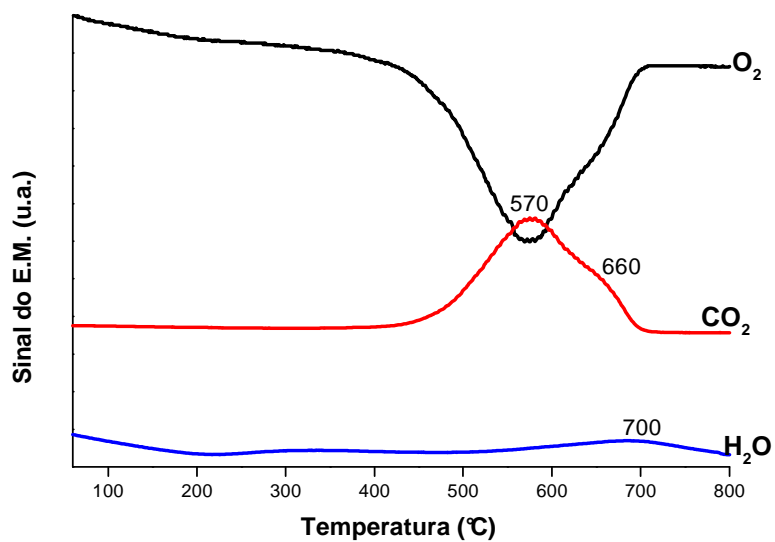


Figura IV.26 – Perfil de TPO do catalisador RuMo/H-ZSM-5

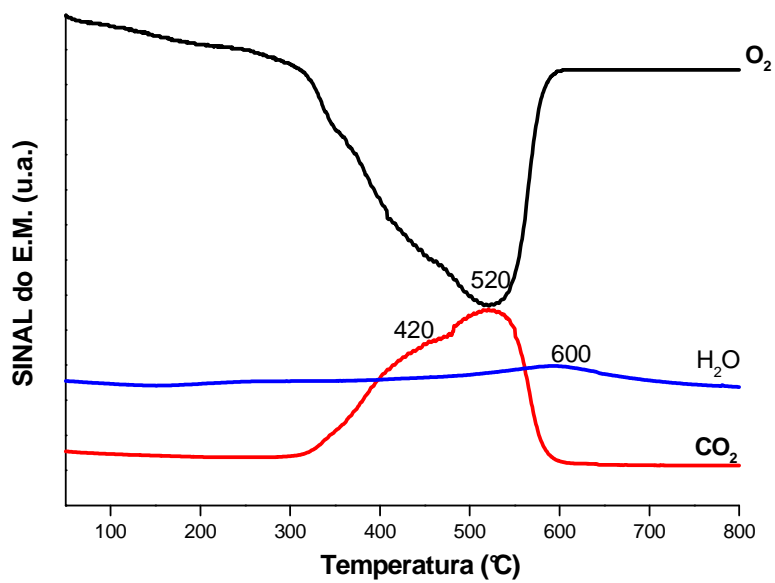


Figura IV.27 – Perfil de TPO do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

IV.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHEN, L., LIN, L., XU, Z., LI, X., ZHANG, T. “Dehydro-oligomerization of Methane to ethylene and Aromatics over Molybdenum/H-ZSM-5 Catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 157, 190-200, 1995.
- [2] GASPAR, A.B., DIEGUEZ, L.C. “Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃” *Applied Catalysis A: General*, v. 201, 241-251, 2000.
- [3] SALGADO, Ana Luiza Mattoso. Estudo dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em H-ZSM-5 na *Eliminação do NO por Etanol*. 2000. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro. 2000.
- [4] PÂRVULESCU, V.I., COMAN, S., PALADE, P., MACOVEI, D., TEODORESCU, C.M., FILOTI, G., MOLINA, R., PONCELET, G., WAGNER, F.E., “Reducibility of Ruthenium in relation with zeolite structure” *Applied Surface Science*. V.141, 164-176, 1999.
- [5] “Effect of Local Structure on the UV-visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides” *Journal of Catalysis*, v. 151, 470-474, 1995.
- [6] JIANG, H., WANG, L., CUI, W., XU, Y. “Study on the induction period of methane aromatization over Mo/H-ZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit” *Catalysis letter*, v.57, 95-102. 1999.
- [7] WECKHUYSSEN, B.M., ROSYNEK, M.P., WANG, D., LUNSFORD, J.H., “Conversion of methane to benzene over transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites”, *Journal of catalysis*, v.175, n. II, 347-351, 1998.
- [8] ZINA, M.S., GHORBE, A. “Preparation and characterization of bimetalic PdMo/Y-Zeolite: catalytic properties in methane combustion.” *Solid State Science* V.6, 973-980. 2004.
- [9] MAZZIERI, V., PASCUAL, F.C., ARCOYA, A., ARGENTIERI, P.C., FÍGOLE, N.S. “XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts” *Applied Surface Science* v. 210, 222-230. 2003.
- [10] SOUZA, Maria Inês. *Avaliação Catalítica do Carbetto de Nióbio e Molibdênio Suportado em H-ZSM-5 na Reação de Desidro-Aromatização do Metano*. 2003. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2003.

-
- [11] BORRY III, R.W., KIM, Y.H., HUFFSMITH, A., REIMER, A., IGLESIA, E. "Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged H-ZSM-5 Catalysts for nonoxidative Methane Conversion" *Journal of Physics and Chemistry B*, v.103, 5787-5796. 1999.
- [12] WANG, D., LUNSFORD, J. H., ROSYNECK, M. P. "Characterization of a Mo/ZSM-5 Catalyst for the Conversion of Methane to Benzene" *Journal of Catalysis*, v.169, 347-358, 1997.
- [13] WECKHUYSEN, B.M., ROSYNEK, M.P., WANG, D., LUNSFORD, J.H., "Conversion of methane to benzene over transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites", *Journal of catalysis*, v.175, n. I, 338-346, 1998.
- [14] MA, d., SHU, Y., BAO, X., XU, Y., "Methane Dehydro-aromatization under nonoxidative Conditions over Mo/H-ZSM-5 Catalysts: EPR Study of the Mo Species on/in the HZSM-5 zeolite" *Journal of Catalysis*, v.189, 314-325, 2000.
- [15] HA, V.T.T., MERIAUDEAU, P., TIEP, L.V., NACCACHE, C. "Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism" *Journal of molecular catalysis A: Chemical* v.181, 283-290, 2002.
- 16 SHU, Y., XU, Y., WONG, S.T., WANG, L., GUO, X. "Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/H-ZSM-5 catalysts" *Journal of Catalysis*, v. 170, 11-19, 1997 *Journal of catalysis*, 170. 1997.
- [17] LIU, H., LI, T., TIAN, B., XU, Y. "Study of the carbonaceous deposits formed on a Mo/HZSM-5 catalyst in methane Dehydro-aromatization by using TG and temperature-programmed techniques" *Applied catalysis A: General*, V. 213, 103-112. 2001.
- [18] TAN, P.L., WONG, K.W., AU, C.T., LAY, S.Y. "Effects of Co-fed O₂ and CO₂ on the deactivation of Mo/HZSM-5 for methane aromatization" *Applied catalysis A: general* v.253, 305-316. 2003.
- [19] CHEN, J.G. "Selective activation of C-H and C=C bond on metal carbides: A comparison of reactions of n-butane and 1,3 butadiene on Vanadium carbides films on V(110)" *Journal of Catalysis*, v.150, 80-90.1995.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 – CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados, as seguintes conclusões foram encontradas:

- No catalisador Mo/H-ZSM-5 encontram-se espécies Mo(VI) tetraédricas isoladas quando o catalisador é preparado por impregnação úmida, e permanecem nesta forma mesmo quando os metais Pd e Ru são adicionados.
- A adição de Pd ao catalisador Mo/H-ZSM-5 diminui a temperatura de redução, evidenciando o contato íntimo entre esses metais no catalisador.
- Ocorrem interações entre o Mo e o Pd, ao se adicionar o último ao catalisador Mo/H-ZSM-5, evidenciadas por TPR, DRS e pelo teste catalítico. Provavelmente houve a formação de um complexo entre o Pd e o Mo que foi prejudicial para a reação.
- O catalisador trimetálico RuPdMo/H-ZSM-5 apresentou atividade catalítica inicial superior entretanto sofreu forte desativação por formação de coque pesado.
- A adição de Ru melhora a atividade e a estabilidade do sistema catalítico, por proteger o catalisador da formação de coque e por provavelmente desencadear um mecanismo de proteção que previne a formação de depósitos de carbono mais sérios e conseqüente desativação precoce do catalisador.

V.2 - SUGESTÕES

Para dar continuidade a este estudo, sugerimos que sejam realizados novos testes catalíticos com a adição de pequeno volume de H_2 na corrente de alimentação de CH_4 para averiguação do comportamento dos metais Pd e Ru.

Como técnicas de caracterização, sugerimos que sejam realizadas:

- As espécies de carbeto poderiam ser investigadas por espectroscopia eletrônica de raios X (XPS);
- Adsorção de piridina no IV poderia ser empregada para se ter uma idéia da concentração dos sítios ácidos de Bronsted e de Lewis no suporte após a adição dos metais Pd e Ru.

APÊNDICE 1

Cálculos para preparação dos Catalisadores

1.1 – 2%Mo/H-ZSM-5

Dados:

Método de preparação: impregnação úmida

Massa total de catalisador: 30 g

Massa de suporte = 29,4 g

Massa de sal precursor $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1,1 \text{ g}$

1.2 – Catalisador 0,3%Pd/H-ZSM-5

Método de preparação: troca iônica

Massa total de catalisador: 10 g

Massa de suporte = 9,97 g

Massa de sal precursor $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O} = 0,0743 \text{ g}$

1.3 – Catalisador 0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5

Método de preparação: troca iônica

Massa total de catalisador: 10 g

Massa de suporte 2%Mo/H-ZSM-5 = 9,97 g

Massa de sal precursor $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O} = 0,00743 \text{ g}$

1.4 – Catalisador 0,3%Ru/H-ZSM-5

Método de preparação: impregnação seca

Massa total de catalisador = 5 g

Massa de suporte = 4,985 g

Massa de Sal precursor = 0,031 g

Volume de poros da H-ZSM-5 = 0,74 mL/g

Volume de água utilizado = 3,7 mL

1.5 – Catalisador 0,3%Ru-2%Mo/H-ZSM-5

Método de preparação: impregnação seca

Massa total de catalisador = 5 g

Massa de suporte 2%Mo/H-ZSM-5 = 4,985 g

Massa de Sal precursor = 0,031 g

Volume de poros do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 = 0,70 mL/g

Volume de água utilizado = 3,5 mL

1.5 – Catalisador 0,3%Ru-0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5

Método de preparação: impregnação seca

Massa total de catalisador = 5 g

Massa de suporte 0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5 = 4,985 g

Massa de Sal precursor = 0,031 g

Volume de poros do catalisador 0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5 = 0,75 mL/g

Volume de água utilizado = 3,75 mL

APÊNDICE 2

Metodologia para cálculos de Redução a temperatura ambiente e de TPR

O reator de TPR pode ser descrito como um reator tubular.



Figura A.2-1 – Reator tubular

Onde:

F_e – vazão molar total da corrente de entrada

F_s – vazão molar da corrente de saída

x_e – fração molar de H_2 na mistura H_2/Ar na corrente de entrada

x_s – fração molar de H_2 na mistura H_2/Ar na corrente de saída

Como a fração molar de H_2 nas correntes é muito baixa (0 a 5%), temos que: $F_e \approx F_s = F$.

Assim, pelo balanço de massa para o H_2 no reator, pode-se escrever:

$$\frac{dN_{H_2}}{dt} = F(x_e - x_s)$$

onde N_{H_2} é o nº de moles consumidos de H_2 .

Integrando, temos:

$$N_{H_2} = F \left[x_e t - \int x_s dt \right] \quad (\text{equação A.2-1})$$

São dados diretos das análises realizadas:

A vazão volumétrica da corrente gasosa (v_0), que se relaciona com F , através da equação dos gases ideais.

$$F = \frac{P^* v_0}{RT}, \text{ onde } P = 1\text{atm e } T = 298\text{K} \quad (\text{A.2-2})$$

A área do pico registrado (A).

As considerações seguintes referem-se a figura A.2-2

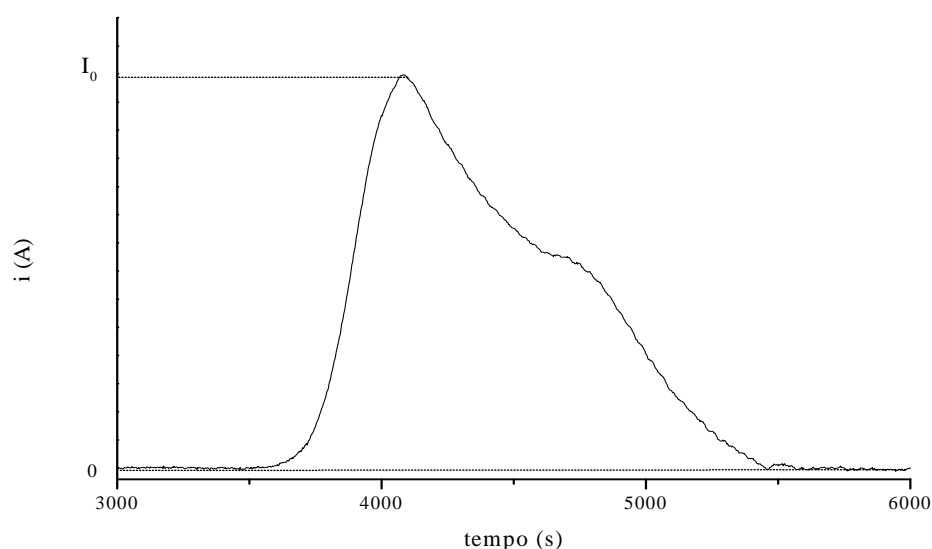


Figura A.2-2 – Perfil de uma análise de TPR.

Seja i a intensidade iônica da $m/z=2$. Pode-se relacionar a coordenada i com a composição molar do gás na saída do reator sabendo-se que a intensidade iônica é proporcional à concentração.

Da figura A.2-2 vê-se que:

$$\text{quando } i = 0 \quad x_s = x_e$$

$$\text{quando } i = I_0 \quad x = 0$$

Dada a condição de proporcionalidade, relação entre x_s e i é linear:

$$x_s = x_e - x_e \cdot \frac{i}{I_0} \quad (\text{equação A.2-2})$$

Substituindo a equação A.2-2 na equação A.2-1, temos:

$$N_{H_2} = F \left[x_e t - \int (x_e - x_e \frac{i}{I_0}) dt \right]$$

$$N_{H_2} = F \left[x_e t - x_e t - \frac{x_e}{I_0} \int i dt \right]$$

Então:

$$N_{H_2} = \frac{F x_e A}{I_0} \quad (\text{equação A.2-3})$$

onde A é a área sob a curva do gráfico i versus t.

A equação A.2-3 foi utilizada para calcular a quantidade de H₂ consumido na redução.

APÊNDICE 3

Metodologia para cálculos de Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

O reator de TPO pode ser descrito como um reator tubular.



Figura A.3-1 – Reator tubular

Onde:

F_e – vazão molar total da corrente de entrada

F_s – vazão molar da corrente de saída

x_e – fração molar de O_2 na mistura O_2/He na corrente de entrada

x_s – fração molar de O_2 na mistura O_2/He na corrente de saída

Como a fração molar de O_2 nas correntes é muito baixa (0 a 5%), temos que: $F_e \approx F_s = F$.

Assim, pelo balanço de massa para o O_2 no reator, pode-se escrever:

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = F(x_e - x_s)$$

onde N_{O_2} é o n° de moles consumidos de O_2 .

Integrando, temos:

$$N_{O_2} = F \left[x_e t - \int x_s dt \right] \quad (\text{equação A.3-1})$$

São dados diretos das análises realizadas:

A vazão volumétrica da corrente gasosa (v_0), que se relaciona com F , através da equação dos gases ideais.

$$F = \frac{P \cdot v_0}{RT}, \text{ onde } P = 1\text{atm e } T = 298\text{K} \quad (\text{A.2-2})$$

A área do pico registrado (A).

As considerações seguintes referem-se a figura A.2-2

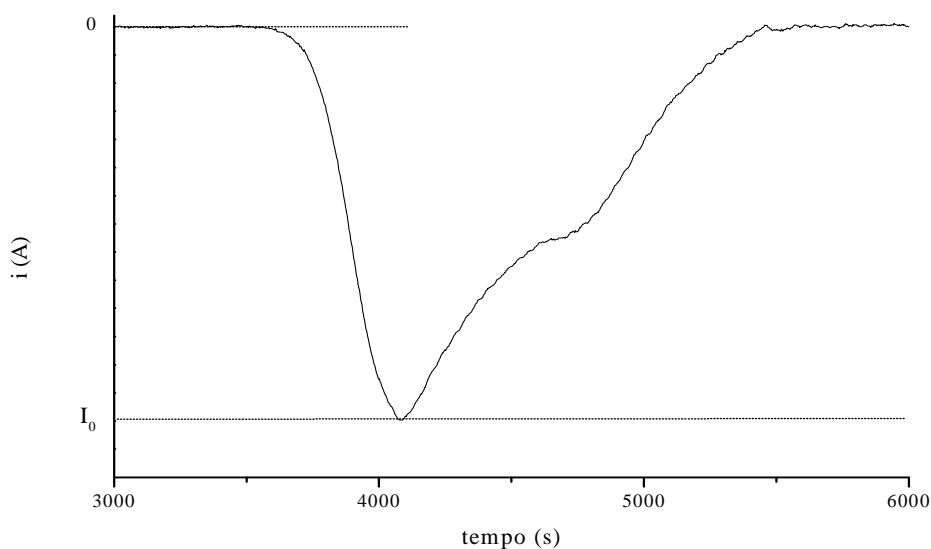


Figura A.3-2 – Perfil de uma análise de TPO.

Seja i a intensidade iônica da $m/z=32$. Pode-se relacionar a coordenada i com a composição molar do gás na saída do reator sabendo-se que a intensidade iônica é proporcional à concentração.

Da figura A.2-2 vê-se que:

$$\text{quando } i = 0 \quad x_s = x_e$$

$$\text{quando } i = I_0 \quad x_s = 0$$

Dada a condição de proporcionalidade, relação entre x_s e i é linear:

$$x_s = x_e - x_e \cdot \frac{i}{I_0} \quad (\text{equação A.3-2})$$

Substituindo a equação A.2-2 na equação A.2-1, temos:

$$N_{O_2} = F \left[x_e t - \int (x_e - x_e \frac{i}{I_0}) dt \right]$$

$$N_{O_2} = F \left[x_e t - x_e t - \frac{x_e}{I_0} \int i dt \right]$$

Então:

$$N_{O_2} = \frac{F x_e A}{I_0} \quad (\text{equação A.3-3})$$

onde A é a área sob a curva do gráfico i versus t.

A equação A.2-3 foi utilizada para calcular a quantidade de O₂ consumido na oxidação.

APÊNDICE 4

4.1 – Cálculo da conversão de metano

A conversão de metano foi obtida a partir de balanço para H₂:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moles de H}_2 \text{ nos compostos formados}}{\text{N}^\circ \text{ de moles de H}_2 \text{ que entra na corrente de alimentação}}$$

Considerando como base de cálculo o volume amostrado na corrente de saída (100 µL), temos as seguintes variáveis:

N_{H_2} = n° de moles de hidrogênio

N_{C_1} = n° de moles de metano

N_{C_2} = n° de moles de eteno

N_{C_6} = n° de moles de benzeno

N_{C_7} = n° de moles de tolueno

$N_{C_{10}}$ = n° de moles de naftaleno

$N_{C_{11+}}$ = n° de moles de C₁₁₊

Assim, para os compostos formados durante, por exemplo, a primeira hora de reação:

H₂, C₂H₄, C₆H₆, C₇H₈, C₁₀H₈ e C₁₁₊, temos:

$$\text{Conversão} = \left(\frac{1 \times N_{H_2} + 2 \times N_{C_2} + 3 \times N_{C_6} + 4 \times N_{C_7} + 4 \times N_{C_{10}} + 5 \times N_{C_{11}}}{1 \times N_{H_2} + 2 \times N_{C_2} + 3 \times N_{C_6} + 4 \times N_{C_7} + 4 \times N_{C_{10}} + 5 \times N_{C_{11}} + 2 \times N_{C_1 \text{ sai}}} \right)$$

4.2 – Cálculo da taxa de formação de benzeno

Usando a mesma metodologia de cálculo, o rendimento a benzeno é dado por:

$$\text{Rendimento} = \frac{3 \times N_{C_6}}{1 \times N_{H_2} + 2 \times N_{C_2} + 3 \times N_{C_6} + 4 \times N_{C_7} + 4 \times N_{C_{10}} + 5 \times N_{C_{11}}}$$

A taxa de formação de benzeno, em nmol/gcat.s, pode ser calculada por:

$$\text{Taxa de formação de benz.} = \left(\frac{F}{R * T * M_{\text{cat}} * 60} \right) * (\text{Conversão} * \text{Rendimento a benzeno} * 10^6)$$

Onde,

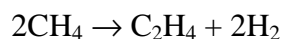
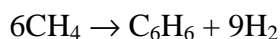
F = Vazão molar de metano na entrada em mL/min

R = 0,082 atm*L/K*mol

Mcat = massa de catalisador em gramas

4.3 –Cálculo da Seletividade

As reações estequiométricas de formação de benzeno, eteno, tolueno e naftaleno, a partir do metano, estão apresentadas abaixo:



A seletividade a determinado composto pode ser calculada pela razão entre quantidade de metano convertida a este composto e a quantidade total de metano convertido:

Assim, a seletividade a benzeno pode ser calculada por:

$$\text{Seletividade a benz.} = \frac{6 * N_{\text{C}_6}}{1 * N_{\text{H}_2} + 2 * N_{\text{C}_2} + 3 * N_{\text{C}_6} + 4 * N_{\text{C}_7} + 4 * N_{\text{C}_{10}} + 5 * N_{\text{C}_{11}}}$$

A seletividade a eteno é calculada por:

$$\text{Seletividade a eteno} = \frac{2 * N_{\text{C}_2}}{1 * N_{\text{H}_2} + 2 * N_{\text{C}_2} + 3 * N_{\text{C}_6} + 4 * N_{\text{C}_7} + 4 * N_{\text{C}_{10}} + 5 * N_{\text{C}_{11}}}$$

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)