

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA**

**CRISTINA ROCHA DE ALMEIDA HAMELMANN**

**CARBETO DE MOLIBDÊNIO E DE PALÁDIO-MOLIBDÊNIO  
EM ZEOLITA Y COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE  
ACOPLAMENTO NÃO OXIDATIVO DE METANO**

**Rio de Janeiro**

**2006**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**CRISTINA ROCHA DE ALMEIDA HAMELMANN**

**CARBETO DE MOLIBDÊNIO E DE PALÁDIO-MOLIBDÊNIO EM  
ZEOLITA Y COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO  
NÃO OXIDATIVO DE METANO**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientadores: Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da  
Silva – D.Sc.

Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar –  
D.Sc.

Rio de Janeiro

2006

c2006

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ

CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

H213

Hamelmann, Cristina Rocha de Almeida.  
Carbeto de molibdênio e de paládio-molibdênio em zeólita Y como catalisador na Reação de Acoplamento não oxidativo de metano / Cristina Rocha de Almeida Hamelmann – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2006.  
183 p.: il., graf., tab.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia -Rio de Janeiro, 2006

1. Carbeto de molibdênio. 2. Zeólita Y. 3. Conversão de metano. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 541.395

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**CRISTINA ROCHA DE ALMEIDA HAMELMANN**

**CARBETO DE MOLIBDÊNIO E DE PALÁDIO-MOLIBDÊNIO EM  
ZEOLITA Y COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO  
NÃO OXIDATIVO DE METANO**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva – D.Sc.  
Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar – D.Sc.

Aprovada em 10 de maio de 2006 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc. IME - Presidente

---

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc. – CENPES/PETROBRAS

---

Ruth Leibsohn Martins, D.Sc. – NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

---

Fátima Maria Zanon Zotin, D.Sc. - UERJ

---

Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc. IME

Rio de Janeiro

2006

À memória de meus pais e,  
a Guilherme pela compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Química por proporcionar o apoio técnico e os recursos necessários para realização desta Tese.

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial pela oportunidade de poder concluir o curso de Doutorado, de vital importância para minha carreira de pesquisador.

Aos meus orientadores profs. Victor Teixeira da Silva e Eduardo Falabella pelas discussões, pelas sugestões, pela cooperação e, principalmente, pela amizade sempre presente durante todo o período deste trabalho.

Aos colegas de Pós-Graduação pela colaboração durante este período, em especial à Flávia Trigueiro que vem me acompanhando nessa jornada e à Renata Luz pela ajuda nos testes catalíticos.

Ao prof. Eledir Vitor Sobrinho por ter gentilmente cedido as amostras de zeólitas desaluminizadas.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química do IME, em especial à secretária Osmaura Garcia da Silva pela ajuda e atenção durante o curso de Doutorado.

Aos Instituto Nacional de Tecnologia e ao CENPES pelas análises realizadas, em especial aos Dr. Fábio B. Noronha e Dr. Marco Fraga.

À CAPES, Petrobras e FCC pelo apoio financeiro no período de realização deste trabalho.

Aos membros da banca, Dra. Ruth Leibsohn Martins (NUCAT/UFRJ), Dra. Fátima Maria Zanon Zotin (IQ/UERJ) e Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges (IME) que se dispuseram a avaliar este trabalho, os meus agradecimentos.

Enfim, agradeço, sinceramente a todos que me auxiliaram durante o meu trabalho, em especial ao meu filho e aos meus amigos, pelo incentivo, colaboração e, principalmente, paciência.

“Nothing in life is to be feared, it is only  
to be understood”

MARIE CURIE

## SUMÁRIO

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....                                                                       | 10        |
| LISTA DE TABELAS.....                                                                           | 17        |
| <b>1</b> <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                 | <b>21</b> |
| <b>2</b> <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                                      | <b>24</b> |
| 2.1      Desidro-Aromatização do metano.....                                                    | 24        |
| 2.1.1      Modificação dos catalisadores de Mo/HZSM-5 e otimização das condições de reação..... | 29        |
| 2.1.1.1      Efeito do tipo de metal de transição.....                                          | 29        |
| 2.1.1.2      Efeito do tipo de suporte.....                                                     | 31        |
| 2.1.1.3      Influência da acidez do suporte.....                                               | 36        |
| 2.1.1.4      Efeito da adição de um promotor.....                                               | 39        |
| 2.1.1.5      Influência das condições reacionais.....                                           | 42        |
| 2.1.1.6      Influência da presença de outros hidrocarbonetos na alimentação....                | 46        |
| 2.1.2      Sítios ativos (ou fases ativas) e mecanismos da reação.....                          | 49        |
| 2.1.3      A formação de depósitos carbonosos e seu papel na estabilidade da reação.....        | 57        |
| 2.1.3.1      Caracterização dos depósitos carbonosos.....                                       | 57        |
| 2.1.3.2      Modificações no sistema visando a redução de depósitos carbonosos.....             | 60        |
| 2.1.3.2.1      Modificações no sistema catalítico.....                                          | 60        |
| 2.1.3.2.2      Modificações na corrente gasosa.....                                             | 65        |
| 2.1.3.2.3      Modificações no processo.....                                                    | 69        |
| <b>3</b> <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                        | <b>70</b> |
| 3.1      Materiais Utilizados.....                                                              | 70        |
| 3.1.1      Amostras de Zeólitas.....                                                            | 70        |
| 3.2      Procedimento experimental.....                                                         | 73        |
| 3.2.1      Preparo dos Catalisadores.....                                                       | 73        |

|          |                                                                                            |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.2    | Codificação dos Catalisadores.....                                                         | 74        |
| 3.2.3    | Caracterização dos Catalisadores.....                                                      | 75        |
| 3.2.3.1  | Análise Textural.....                                                                      | 75        |
| 3.2.3.2  | Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA).....                                           | 76        |
| 3.2.3.3  | Fluorescência de Raios-X (FRX).....                                                        | 76        |
| 3.2.3.4  | Difração de Raios-X (DRX).....                                                             | 76        |
| 3.2.3.5  | Espectroscopia de absorção no infravermelho.....                                           | 76        |
| 3.2.3.6  | Espectroscopia no Ultravioleta Visível por Refletância Difusa (UV-vis DRS).....            | 78        |
| 3.2.3.7  | Carburacão com Programação de Temperatura (TPC).....                                       | 79        |
| 3.2.3.8  | Avaliação catalítica.....                                                                  | 79        |
| 3.2.3.9  | Análise Termogravimétrica (ATG).....                                                       | 81        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                         | <b>82</b> |
| 4.1      | Influência do pH de Preparo dos Catalisadores Baseados no Sistema Mo/USY.....              | 82        |
| 4.1.1    | Caracterização dos Catalisadores na Forma Óxido.....                                       | 82        |
| 4.1.1.1  | Caracterização Textural.....                                                               | 82        |
| 4.1.1.2  | Espectroscopia de Absorção Atômica (AA).....                                               | 83        |
| 4.1.1.3  | Difração de Raios-X.....                                                                   | 84        |
| 4.1.1.4  | Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível por Reflectância Difusa (UV-vis DRS)..... | 87        |
| 4.1.1.5  | Carburacão com Programação de Temperatura (TPC).....                                       | 95        |
| 4.1.2    | Discussão dos Resultados.....                                                              | 98        |
| 4.2      | Influência do Teor de Molibdênio dos Catalisadores Baseados na Zeólita USY.....            | 99        |
| 4.2.1    | Caracterização dos Catalisadores na Forma Óxido.....                                       | 100       |
| 4.2.1.1  | Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível por Reflectância Difusa (UV-vis DRS)..... | 100       |
| 4.2.1.2  | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....                                           | 102       |
| 4.2.1.3  | Carburacão com Programação de Temperatura (TPC).....                                       | 106       |
| 4.2.2    | Avaliação Catalítica do Sistema xMo/USY.....                                               | 109       |
| 4.2.3    | Análise Termogravimétrica das Amostras após Teste Catalítico.....                          | 114       |

|          |                                                                                                                 |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.4    | Discussão dos Resultados.....                                                                                   | 118        |
| 4.3      | Influência da Incorporação de Paládio ao Sistema Mo/USY.....                                                    | 122        |
| 4.3.1    | Caracterização dos Catalisadores na Forma Óxido.....                                                            | 122        |
| 4.3.1.1  | Caracterização Textural.....                                                                                    | 122        |
| 4.3.1.2  | Fluorescência de Raios-X.....                                                                                   | 123        |
| 4.3.1.3  | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....                                                                | 124        |
| 4.3.1.4  | Carburação com Programação de Temperatura (TPC).....                                                            | 127        |
| 4.3.2    | Avaliação Catalítica do Sistema Pd-Mo/USY.....                                                                  | 129        |
| 4.3.3    | Análise Termogravimétrica das Amostras após Teste Catalítico.....                                               | 133        |
| 4.3.4    | Discussão dos Resultados.....                                                                                   | 137        |
| 4.4      | Avaliação da influência da razão sílica/alumina das zeólitas desaluminizadas no sistema Mo/ADZ e Pd-Mo/ADZ..... | 139        |
| 4.4.1    | Caracterização dos Catalisadores na Forma Óxido.....                                                            | 139        |
| 4.4.1.1  | Caracterização Textural.....                                                                                    | 139        |
| 4.4.1.2  | Fluorescência de Raios-X (FRX).....                                                                             | 140        |
| 4.4.1.3  | Carburação com Programação de Temperatura (TPC).....                                                            | 141        |
| 4.4.2    | Avaliação Catalítica do Sistema 2Mo/ADZ e 1Pd2Mo/ADZ.....                                                       | 146        |
| 4.4.3    | Análise Termogravimétrica das Amostras após Teste Catalítico.....                                               | 155        |
| 4.4.4    | Discussão dos Resultados.....                                                                                   | 161        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                                          | <b>163</b> |
| <b>6</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                          | <b>165</b> |
| <b>7</b> | <b>ANEXO.....</b>                                                                                               | <b>176</b> |
|          | Trabalho Apresentado no 13 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul.....       | 177        |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIG.2.1 | Variação da Atividade e da Seletividade a Benzeno com o Tempo para o Catalisador Mo/HZSM-5 na Aromatização do Metano (WANG, L. <i>et al.</i> , 1993).....                                                                                                                                              | 26 |
| FIG.2.2 | Perfil de TPSR de Conversão do Metano sobre Mo/HZSM-5 (.....) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , (—) H <sub>2</sub> , (- - -) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , (-.-.-) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (WANG, L. <i>et al.</i> , 1993).....                                                                  | 27 |
| FIG.2.3 | Efeito da Temperatura na Composição de Equilíbrio Termodinâmico do Sistema C-H (excluindo o grafite e os policíclicos exceto o naftaleno) (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).....                                                                                                                         | 28 |
| FIG.2.4 | Conversão de Metano (●) e Taxas de Formação de Benzeno (□) e Naftaleno (■) no Tempo de Reação de 2 horas, 973 K (A) e 1073 K (B) (pressão de 0,3 MPa e velocidade espacial de metano de 2700 mL g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) (SHU, OHNISHI, ICHIKAWA, 2003).                       | 36 |
| FIG.2.5 | Dependência das Taxas de Formação de Benzeno e Seletividade na Formação de Coque na Reação do Metano a 973 K, dos Valores de Acidez de Brønsted e Lewis, para os Catalisadores 3% Mo/HZSM-5 com Diferentes Razões SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (LIU, S. <i>et al.</i> , 1999)..... | 37 |
| FIG.2.6 | Dependência da Conversão do Metano e do Rendimento em Aromáticos sobre a razão Mo/[H <sup>+</sup> ] dos Catalisadores 6% Mo/HZSM-5 com Diferentes Razões SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mo/HZSM-5 com Diferentes Teores de Mo (SU, XU, BAO, 2002).....                             | 38 |
| FIG.2.7 | Influência da Vazão do Metano no Curso da Reação (- O -) Conversão de Metano, (- Δ -) Seletividade a Etileno, (- □ -) Seletividade a Benzeno T = 973 K, P = 1 atm (CHEN <i>et al.</i> , 1995)                                                                                                          | 45 |
| FIG.2.8 | Influência da Temperatura na Conversão do Metano e na Seletividade dos Produtos (- O -) Conversão de Metano, (- Δ -) Seletividade a Benzeno, (- □ -) Seletividade a Etileno F/W = 1400                                                                                                                 |    |

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|          | mL g cat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , P = 1 atm (CHEN <i>et al.</i> , 1995).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 45 |
| FIG.2..9 | Perfis de TPSR do Metano sobre o Catalisador 6Mo/HZSM-5 antes (a) e depois (b) de Tratamento com 20% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> a 973 K por 3 h (MA, D. <i>et al.</i> , 2000b).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 52 |
| FIG.2.10 | Espectros de XPS do 2%Mo/HZSM-5 na Região de Mo3d.<br>(a) Mo/HZSM-5 após calcinação em O <sub>2</sub> a 973 K; (b) após subsequente exposição a CH <sub>4</sub> a 700°C por 2 h; (c) amostra fresca, calcinada e tratada a 700°C sob 20% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> por 12 h e depois 10% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> por 4h; (d) Mo <sub>2</sub> C mássico, preparado por calcinação do MoO <sub>3</sub> em O <sub>2</sub> a 700°C e depois tratada a 973 K sob 20% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> por 12 h e depois 10% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> por 4h (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997)..... | 53 |
| FIG.2.11 | Conversão de Metano e Seletividade a Benzeno para a Reação de Metano sobre 2% Mo/HZSM-5 a 973 K, 1 atm, e velocidade espacial 800 h <sup>-1</sup> ●, ■, amostra pré-tratada em O <sub>2</sub> a 973 K; ○, □, amostra pré-tratada em 20% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> e depois em 10% CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> a 973 K, após calcinação em O <sub>2</sub> a 700°C por 0,5 h (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).....                                                                                                                                                                                       | 54 |
| FIG.2.12 | Conversão do Metano e Seletividade a Benzeno e Etileno para a Reação do Etano sobre 4%Mo/HZSM-5 a 973 K e Velocidade Espacial=1500 h <sup>-1</sup> ● conversão, ▲ seletividade a benzeno e ▼seletividade a etileno (ZHANG, J-Z, LONG, HOWE,1998).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 59 |
| FIG.2.13 | Atividade vs. tempo de reação para os catalisadores β-Mo <sub>2</sub> C/HZSM-5 e α-MoC <sub>1-x</sub> /HZSM-5 utilizados na aromatização do metano (973 K e pressão atmosférica) (BOUCHY <i>et al.</i> , 2000). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 63 |
| FIG.2.14 | Efeitos da co-Alimentação de Aditivos na Aromatização do Metano sobre 2%Mo/HZSM-5 a 1043 K: (x) metano puro, (♦) 5,3% de aditivo, (■ ) 12,8% de aditivo (▲) 18,6% de aditivo (TAN <i>et al.</i> , 2003).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 68 |

|         |                                                                                                                                                                       |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIG.3.1 | Esquema global dos tratamentos realizados na preparação das amostras de zeólitas desaluminizadas (SOBRINHO, 1993).....                                                | 71 |
| FIG.3.2 | Bordas de Absorção de Compostos Padrão de Molibdênio (WEBER, 1995).....                                                                                               | 78 |
| FIG.3.3 | Esquema do teste catalítico utilizado na avaliação dos catalisadores na reação de desidroaromatização do metano.....                                                  | 80 |
| FIG.4.1 | Difratogramas de raios-X das amostras Mo/USY preparadas em pH=5: (A) USY, (B) 1Mo/USY(5), (C) 2Mo/USY(5), (D) 5Mo/USY(5) e (E) 7,5Mo/USY(5).....                      | 85 |
| FIG.4.2 | Difratogramas de raios-X das amostras Mo/USY preparadas em pH=10: (A) USY, (B) 1Mo/USY(10), (C) 2Mo/USY(10), (D) 5Mo/USY(10) e (E) 7,5Mo/USY(10).....                 | 85 |
| FIG.4.3 | Difratogramas de raios-X das amostras Mo/USY com ângulo de difração 2θ na faixa de 20 a 50 graus: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY e (E) 7,5Mo/USY..... | 86 |
| FIG.4.4 | Espectros de UV-vis por DRS de compostos padrão de molibdênio: (A) HMA (B) MoO <sub>3</sub> .....                                                                     | 88 |
| FIG.4.5 | Bordas de absorção dos compostos padrão de molibdênio: (A) HMA (B) MoO <sub>3</sub> .....                                                                             | 88 |
| FIG.4.6 | Correlação entre a borda de absorção e o número de vizinhos de molibdênio nos compostos padrão.....                                                                   | 90 |
| FIG.4.7 | Espectros de UV-vis por DRS das amostras Mo/USY não calcinadas: (A) 2Mo/USY(5), (B) 2Mo/USY(10), (C) 7,5Mo/USY(5), (D) 7,5Mo/USY(10).....                             | 90 |
| FIG.4.8 | Determinação da posição da borda de absorção de molibdênio para as amostras Mo/USY não calcinadas.....                                                                | 92 |
| FIG.4.9 | Espectros de UV-vis por DRS das amostras Mo/USY calcinadas: (A) 2Mo/USY(5), (B) 2Mo/USY(10), (C) 7,5Mo/USY(5), (D)                                                    |    |

|          |                                                                                                                                   |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|          | 7,5Mo/USY(10).....                                                                                                                | 93  |
| FIG.4.10 | Determinação da posição da borda de absorção do molibdênio para as amostras Mo/USY calcinadas.....                                | 94  |
| FIG.4.11 | Perfis de carburação das amostras 1Mo/USY(5) e 1Mo/USY(10)...                                                                     | 95  |
| FIG.4.12 | Perfis de carburação das amostras 5Mo/USY(5) e 5Mo/USY(10)...                                                                     | 97  |
| FIG.4.13 | Oxiânions de molibdênio predominantes em diferentes faixas de pH (WANG,HALL, 1982).....                                           | 98  |
| FIG.4.14 | Espectros de UV-vis por DRS das amostras Mo/USY: (A) 1Mo/USY(10), (B) 2Mo/USY(10), (C) 5Mo/USY(10), (D) 7,5Mo/USY(10).....        | 100 |
| FIG.4.15 | Determinação da posição da borda de absorção do molibdênio para as amostras xMo/USY.....                                          | 101 |
| FIG.4.16 | Espectro de infravermelho na região dos grupamentos OH: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY, (E) 7,5Mo/USY..           | 102 |
| FIG.4.17 | Espectro de infravermelho das amostras com piridina adsorvida: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY, (E) 7,5Mo/USY..... | 104 |
| FIG.4.18 | Concentração dos sítios ácidos de Brønsted em função do teor de molibdênio das amostras xMo/USY.....                              | 105 |
| FIG.4.19 | Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO em ensaio de carburação com amostra de zeólita USY.....                               | 106 |
| FIG.4.20 | Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante a etapa de carburação das amostras de catalisador xMo/USY na forma óxido..... | 109 |
| FIG.4.21 | Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador xMo/USY.....                                     | 110 |
| FIG.4.22 | Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador xMo/USY.....                                      | 111 |
| FIG.4.23 | Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador xMo/USY.....                                          | 112 |

|          |                                                                                                                                     |     |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG.4.24 | Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador xMo/USY.....                                          | 112 |
| FIG.4.25 | Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador xMo/USY.....                                        | 113 |
| FIG.4.26 | Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/USY.....                                                 | 114 |
| FIG.4.27 | Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.....                                                                | 115 |
| FIG.4.28 | Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.....                                                   | 116 |
| FIG.4.29 | Quantidade de coque depositada nos catalisadores xMo/USY.....                                                                       | 118 |
| FIG.4.30 | Comparação da área específica BET e número de sítios ácidos de Brønsted para as amostras com diferentes teores de molibdênio.....   | 120 |
| FIG.4.31 | Espectro de infravermelho na região dos grupamentos OH: (A) USY, (B) 1Pd/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 1Pd2Mo/USY.....                      | 125 |
| FIG.4.32 | Espectro de infravermelho das amostras com piridina adsorvida: (A) USY, (B) 1Pd/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 1Pd2Mo/USY.....               | 126 |
| FIG.4.33 | Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante a etapa de carburação das amostras de catalisador Pd-Mo/USY na forma óxido..... | 128 |
| FIG.4.34 | Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....                          | 130 |
| FIG.4.35 | Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....                           | 130 |
| FIG.4.36 | Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....                               | 131 |
| FIG.4.37 | Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....                             | 132 |

|          |                                                                                                                                               |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG.4.38 | Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....                                     | 132 |
| FIG.4.39 | Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....                                              | 133 |
| FIG.4.40 | Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.....                                                                          | 134 |
| FIG.4.41 | Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.....                                                             | 135 |
| FIG.4.42 | Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante a etapa de carburação das amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ na forma óxido.....    | 142 |
| FIG.4.43 | Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante a etapa de carburação das amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ na forma óxido..... | 144 |
| FIG.4.44 | Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.....                                        | 146 |
| FIG.4.45 | Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.....                                         | 147 |
| FIG.4.46 | Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/ADZ.....                                                      | 148 |
| FIG.4.47 | Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.....                                           | 148 |
| FIG.4.48 | Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.....                                         | 149 |
| FIG.4.49 | Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/ADZ1.....                                                          | 150 |
| FIG.4.50 | Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador 1Pd2Mo/ADZ.....                                              | 151 |
| FIG.4.51 | Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.....                                      | 152 |

|          |                                                                                                           |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG.4.52 | Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.....      | 153 |
| FIG.4.53 | Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....   | 153 |
| FIG.4.54 | Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY..... | 154 |
| FIG.4.55 | Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.....          | 155 |
| FIG.4.56 | Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 2Mo/ADZ pós reação.....                     | 156 |
| FIG.4.57 | Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 2Mo/ADZ pós reação.....        | 157 |
| FIG.4.58 | Curvas de perda massa das amostras dos Catalisadores da série 1Pd2Mo/ADZ pós reação.....                  | 159 |
| FIG.4.59 | Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 1Pd2Mo/ADZ pós reação.....     | 160 |

## LISTA DE TABELAS

|          |                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TAB.2.1  | Conversão do Metano sobre Diferentes Catalisadores.....                                                                                                                                                        | 25 |
| TAB.2.2  | Propriedades Texturais e Conversão de Catalisadores Mo/HZSM-5 com Diferentes Teores de Molibdênio.....                                                                                                         | 30 |
| TAB.2.3  | Efeito da Natureza do Suporte na Reação de Aromatização de Metano sobre Catalisadores de Mo Suportados.....                                                                                                    | 31 |
| TAB.2.4  | Efeito da Natureza do Suporte na Reação de Aromatização de Metano sobre Catalisadores de 3% Mo Suportados.....                                                                                                 | 32 |
| TAB.2.5  | A atividade de Catalisadores 3% MoO <sub>3</sub> / Zeolita (reação a T=973 K, F/W de CH <sub>4</sub> 1600 mL g cat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 50)..... | 33 |
| TAB.2.6  | Estrutura de Poros e Sistemas de Canais das Zeólitas.....                                                                                                                                                      | 34 |
| TAB.2.7  | Efeito Promotor de um Segundo Componente Metálico no Mo/HZSM-5.....                                                                                                                                            | 40 |
| TAB.2.8  | Conversão de Gás Natural sobre Mo/HZSM-5.....                                                                                                                                                                  | 47 |
| TAB.2.9  | Dados Característicos para as Reações de Etano e Propano sobre Mo <sub>2</sub> C/HZSM-5.....                                                                                                                   | 49 |
| TAB.2.10 | Dados Termogravimétricos Obtidos com o Catalisador Mo <sub>2</sub> C/HZSM-5 Desativado.....                                                                                                                    | 58 |
| TAB.3.1  | Composição das amostras de zeólita.....                                                                                                                                                                        | 73 |
| TAB.3.2  | Código dos Catalisadores.....                                                                                                                                                                                  | 75 |
| TAB.4.1  | Área específica e volume de poros das amostras Mo/USY na forma óxido.....                                                                                                                                      | 83 |
| TAB.4.2  | Teor de molibdênio presente nas amostras Mo/USY na forma óxido.....                                                                                                                                            | 84 |
| TAB.4.3  | Posição da borda de absorção e número de vizinhos dos                                                                                                                                                          |    |

|          |                                                                                                        |     |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|          | compostos padrão de molibdênio.....                                                                    | 89  |
| TAB.4.4  | Concentração dos sítios ácidos das amostras xMo/USY.....                                               | 105 |
| TAB.4.5  | Teor de coque depositado sobre os catalisadores xMo/USY durante os testes catalíticos.....             | 117 |
| TAB.4.6  | Área específica e volume de poros das amostras Pd-Mo/USY na forma óxido.....                           | 123 |
| TAB.4.7  | Composição das amostras Pd-Mo/USY na forma óxido por fluorescência de raios-X.....                     | 124 |
| TAB.4.8  | Concentração dos sítios ácidos das amostras Pd-Mo/USY.....                                             | 127 |
| TAB.4.9  | Teor de coque depositado sobre os catalisadores Pd-Mo/USY durante os testes catalíticos.....           | 136 |
| TAB.4.10 | Área específica e volume de poros das amostras das séries Mo/ADZ e Pd-Mo/ADZ na forma óxido.....       | 139 |
| TAB.4.11 | Composição das amostras das séries Mo/ADZ e Pd-Mo/ADZ na forma óxido por fluorescência de raios-X..... | 141 |
| TAB.4.12 | Teor de coque depositado sobre os catalisadores 2Mo/ADZ durante os testes catalíticos.....             | 158 |
| TAB.4.13 | Teor de coque depositado sobre os catalisadores 1Pd2Mo/ADZ durante os testes catalíticos.....          | 161 |

## RESUMO

Nesse trabalho foi avaliada a possibilidade de obtenção de hidrocarbonetos alifáticos com a utilização do catalisador Mo/USY na reação de acoplamento não-oxidativo do metano. Os catalisadores na fase óxido, preparados por impregnação, foram caracterizados por espectroscopia no UV-visível e apresentaram espécies de Mo, predominantemente, monoméricas em coordenação tetraédrica, independentemente do teor de Mo e do pH da solução do sal precursor. Foi observada forte interação das espécies de Mo com a zeólita, evidenciada pela intensa redução da área específica BET, da microporosidade, além de um decréscimo, não homogêneo, da intensidade dos picos de DRX com o aumento do teor de Mo. Esse comportamento, associado ao aparecimento de bandas de absorção no infravermelho indicativas de espécies de alumínio extra-rede sugere a perda de cristalinidade da zeólita. A introdução de Mo acarretou um decréscimo da concentração dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores. Na carburação das amostras Mo/USY com mistura 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, com programação de temperatura e acompanhamento dos sinais de formação de H<sub>2</sub>O e CO por espectrômetro de massas, foi observado um pico largo de formação de H<sub>2</sub>O, evidenciando forte interação Mo-zeólita. Essa interação acarretou o deslocamento da etapa de redução para temperaturas maiores e, em consequência, também, da etapa de carburação. Os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/USY apresentaram alta conversão de metano nos instantes iniciais da reação, com formação de benzeno e naftaleno em quantidades quase equimoleculares seguida de seletividade a naftaleno quase total. A formação de coque foi bastante severa e, provavelmente, responsável pela desativação dos catalisadores. A quantidade de coque sobre os catalisadores apresentou uma correlação direta com a concentração de sítios ácidos de Brønsted, o que sugere ser o coque de natureza poliaromática. A utilização de Pd como promotor foi avaliada como possibilidade de redução da quantidade de coque formado, devido suas propriedades hidrogenantes. Tal comportamento não foi observado, sendo a quantidade de coque ainda maior com a introdução do Pd. Zeólitas USY com diferentes valores de SAR foram, também, avaliadas, apresentando maior estabilidade, mas sem alteração do perfil de formação de produtos. A zeólita USY não se mostrou um bom suporte para o sistema estudado, a formação de coque foi bastante intensa, com perfil de formação de produtos similar à reação homogênea não catalisada. Para a reação de acoplamento do metano há necessidade de um catalisador bifuncional que além de ser capaz de ativar o metano, seja capaz de direcionar a etapa de crescimento de cadeia.

## ABSTRACT

The possibility to obtain non aromatic hydrocarbons by the use of Mo/USY as catalyst for the non-oxidative coupling of methane was investigated. Mo species, predominantly, monomeric in tetrahedral coordination were obtained by UV-visible spectroscopy of the oxide catalysts, independent of the Mo content or the pH of precursor salt solution. Intense interaction of the Mo-zeolite was noticed by the intense BET specific area and microporosity reduction and, also, non homogeneous decrease in XRD peaks intensity. This phenomenon, associated by the IR absorption bands indicative of extra framework Al suggests some loss in crystallinity. The Brønsted acid sites concentration decrease by the Mo introduction in the catalyst. Samples of Mo/USY were carbureted in a 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixture, with temperature programmed and H<sub>2</sub>O and CO signals followed by a mass spectrometer. It was observed a broad H<sub>2</sub>O formation peak, indicating strong Mo-zeolite interaction. This intense interaction leads to a delay in reduction step and, consequently, the carburation step to higher temperatures. The Mo<sub>2</sub>C/USY catalysts show good methane conversion in the reaction initial stages, with benzene and naphthalene been produced in quite equimolecular content, and then, the naphthalene selectivity reaches the totality of products. The coke formation was very intense and, probably, responsible for the catalyst deactivation. It was observed a clear correlation of the coke amount formed and the Brønsted acid sites concentration in the catalysts, suggesting a coke of polyaromatic nature. Pd was examined as a promoter for the possibility of coke formation decrease, due to its hydrogenating properties. This behavior was not observed, the coke formation was still more severe. USY zeolites with different SAR were used, what perform higher stability, but it was not observed any change in products profile. The USY zeolite doesn't seem to be a good support for the system in study, severe coke formation was observed and products selectivities similar to non catalyzed homogeneous pathway was obtained. For the methane coupling reaction the bifunctional catalyst must be able to activate the methane molecule besides restricts chain growth.

## 1 - INTRODUÇÃO

O gás natural é a terceira maior fonte de energia primária no mundo, somente superado pelo petróleo e pelo carvão, e vem sendo cada vez mais utilizado em um amplo espectro de aplicações. As principais são como combustível industrial e residencial, na geração de eletricidade, seja em usinas termelétricas, seja em unidades industriais ou em regime de co-geração (produção combinada de vapor e eletricidade), além de seu uso como gás natural veicular. Sob vários aspectos, o gás natural pode ser visto como um combustível ideal para esses usos, principalmente, devido à facilidade na sua purificação, na remoção de compostos de enxofre, não requerer armazenagem, e do fato, que entre os hidrocarbonetos, o metano, principal componente do gás natural, gera quantidades reduzidas de CO<sub>2</sub>, CO e particulados, quando comparado com outros combustíveis, como o petróleo e o carvão (GASNET, 2002)

A participação do gás natural na matriz energética nacional apresenta-se hoje de forma ainda discreta, não respondendo por mais de 5%. Entretanto, as metas governamentais apontam para a faixa de 10-12% nos próximos 5 anos, em razão do amplo programa de massificação do uso do gás. Grandes investimentos vêm sendo feitos na área, como a ampliação do gasoduto Bolívia-Brasil, já alimentando as regiões Centro-Oeste e Sul do país, a construção de termelétricas, a implantação do pólo Gás-Químico no Rio de Janeiro e do Gás-Sal no Rio Grande do Norte. O pólo do Rio de Janeiro, recém inaugurado é o primeiro no país a utilizar gás natural como insumo básico na produção de 500.000 t/ano de poliolefinas. Em Guamaré-RN no projeto Gás-Sal foi incluída recentemente uma planta de processamento de óleo diesel e nafta, a partir do gás natural, cada uma com capacidade de 4 mil barris/dia (GASNET, 2002).

Entretanto, não se pode pensar em gás natural somente para uso direto como fonte de energia, pois é como fonte de insumos químicos e combustíveis líquidos que é obtido o seu maior potencial de valorização (FOX III, 1993). Para tal, faz-se necessário transformar o metano, principal componente do gás natural, em uma molécula reativa, que sofrerá posterior polimerização, ou polimerizá-lo diretamente.

Dentre os processos de conversão de metano, a síntese direta para produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular, tem atraído bastante interesse. Essa rota apresenta como vantagem evitar a etapa de formação de gás de síntese, que representa o principal custo nos processos de produção de combustíveis líquidos (processos “gás-to-liquid” GTL) (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2005).

Na década de 90 (LUNSFORD, 2000), começam a ser reportados na literatura estudos sobre a possibilidade de obtenção de aromáticos (benzeno e naftaleno) a partir de metano de forma seletiva, por via não-oxidativa, tendo hidrogênio como subproduto valioso. O catalisador que se mostrou mais efetivo nesse sistema, foi o carbeto de molibdênio na sua forma beta suportado em zeólita HZSM-5 ( $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ ), de caráter bifuncional, aliando as propriedades hidro/desidrogenantes dos carbetos de metais de transição com o caráter ácido da zeólita. Entretanto, o maior problema encontrado nesse sistema é a formação de depósitos carbonosos sobre seus sítios ativos, causando sua desativação ao longo da reação.

Muito da alta seletividade a aromáticos obtida por esse catalisador, deve-se à zeólita ZSM-5, que apresenta em sua estrutura um sistema de canais, com dimensões próximas ao diâmetro dinâmico do anel benzênico. Este fato vem conferir a este catalisador uma seletividade de tamanho e forma, tão comum às zeólitas, favorecendo a produção de benzeno. Com a utilização de zeólitas com sistema de poros tridimensional e supercavidades, como a mordenita e as faujasitas (X e Y), essa tendência não foi observada, detectando-se somente a formação de eteno. A formação de eteno é, porém, pequena dada à formação intensa de coque que ocorre nas cavidades, causando uma rápida desativação do catalisador (ZHANG *et al.*, 1998).

O eteno, aceito como o intermediário dessa reação (reação de desidroaromatização do metano), quando adsorvido sobre a zeólita HY gera um carbocátion alílico linear, enquanto que, sobre a zeólita HZSM-5 o carbocátion formado é o ciclohexenil cíclico (KIRICSI *et al.*, 1999, VEDRINE *et al.*, 1980). Com base nesse fato, a utilização da zeólita HY parece ser uma alternativa viável de

obtenção de hidrocarbonetos alifáticos, desde que, a formação de coque possa ser minimizada.

A acidez da zeólita, em especial, a acidez de Brønsted desempenha papel importante na formação de depósitos carbonosos (coque). LIU *et al.* (1999) estudaram o efeito de diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da zeólita HZSM-5, sobre o desempenho do catalisador de carbeto de molibdênio nela suportado, na reação de aromatização, e observaram, que existe uma faixa ótima, de atividade máxima do catalisador e menor formação de coque, que coincide com a região de maior valor de acidez do tipo Brønsted.

A utilização de uma segunda espécie metálica como promotor (Pt, Fe, Co, Ru, Zr, W) ao catalisador  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$  tem fornecido resultados promissores na redução da formação de coque (XU, LIN, 1999). A adição de metais nobres, como a platina, atua na redução da formação de coque, devido ao seu poder hidrogenante.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal verificar a viabilidade de obtenção de hidrocarbonetos alifáticos  $\text{C}_{2+}$ , utilizando como catalisadores os carbeto de Mo suportado em zeólita Y. Foi dada ênfase, em modificações visando a uma maior estabilidade do sistema catalítico com a redução da formação de coque. Foram avaliadas a influência da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de zeólitas Y desaluminizadas e a adição do paládio como promotor do sistema catalítico estudado.

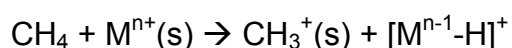
## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DESIDRO-AROMATIZAÇÃO DO METANO

O primeiro trabalho na linha de obtenção de aromáticos por desidro-aromatização de metano, foi publicado por WANG, L. *et al.* (1993). Nesse trabalho os autores reportam a reação, em fluxo contínuo, utilizando como catalisador a zeólita ZSM-5, modificada por íons de metais de transição (Mo e Zn).

A motivação desse trabalho surgiu em função de dois estudos: o primeiro realizado por ANDERSON e TSAI (1985), onde os autores observaram a formação de aromáticos na reação de oxidação do metano sobre catalisadores de ZSM-5 e, no segundo a modificação da ZSM-5 pelos íons de metais de transição, Mo ou Zn, devido ao seu papel como aceptores de hidreto, fornecendo uma espécie transiente  $[Zn-H]^+$ , (no caso do zinco), conforme sugerido por MOLE, ANDERSON e CREER (1985), na conversão de propano em aromáticos sobre Zn/HZSM-5.

Baseado nesses dois estudos, WANG, L. *et al.* (1993) propõem um mecanismo para a reação de desidro-aromatização do metano, com a formação de um íon carbênio intermediário, a partir da interação da espécie aceptora de hidreto com a molécula de metano, conforme representado abaixo:



Nesse trabalho, os catalisadores foram preparados a partir de ZSM-5 com duas razões  $SiO_2/Al_2O_3 = 25$  e  $50$ . As duas amostras de zeólita foram convertidas em suas formas ácidas, por troca iônica com  $NH_4NO_3$ , secas e calcinadas. A partir daí, os catalisadores, com teor metálico de 2% (Mo ou Zn), foram preparados por impregnação, secos a 383 K e calcinados a 773 K por 4 horas. Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em reator de leito fixo à pressão de 200 kPa, onde os catalisadores foram de início pré-tratados, sob fluxo de ar, o sistema aquecido até 973 K, e aí permanecendo por mais 30 minutos. Após esse pré-tratamento, o fluxo era trocado para metano puro, com vazão por massa de catalisador (F/W) de  $1440 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Os produtos gasosos eram analisados

periodicamente por cromatografia gasosa, com detector de ionização de chama (FID), sendo a conversão e a seletividade calculadas com base no total de carbono. Os resultados desses experimentos podem ser vistos na TAB. 2.1:

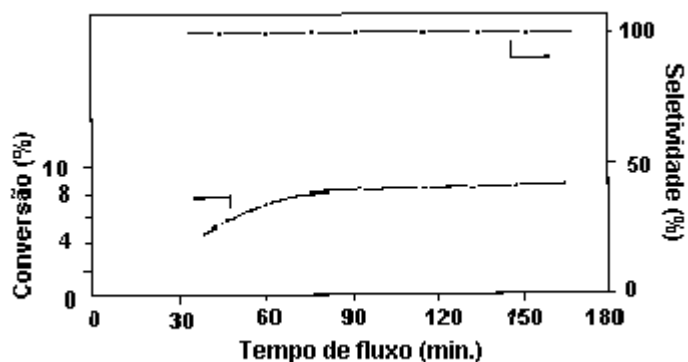
**TAB. 2.1 Conversão do Metano sobre Diferentes Catalisadores.**

| Catalisador | Razão<br>$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Conversão<br>$\text{CH}_4$<br>(%) | Seletividade<br>a Benzeno<br>(%) |
|-------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| HZSM-5      | 25                                            | 1,4                               | 100                              |
| HZSM-5      | 50                                            | 1,0                               | 100                              |
| Zn/HZSM-5   | 25                                            | 3,0                               | 100                              |
| Zn/HZSM-5   | 50                                            | 2,3                               | 100                              |
| Mo/HZSM-5   | 50                                            | 7,2                               | 100                              |
| Mo/HZSM-5   | 25                                            | 4,4                               | 100                              |

WANG, L. *et al.*, 1993

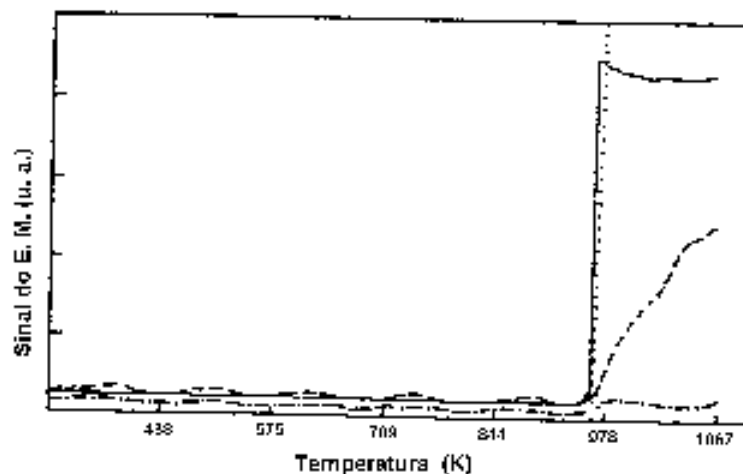
Os autores reportam, a partir dos resultados apresentados na TAB. 2.1, que o catalisador HZSM-5 apresentava pequena atividade para conversão do metano a 973 K e seletividade a benzeno de 100%. Porém, essa atividade aumentava com a presença dos íons Zn e em especial dos íons Mo, sem perda da seletividade a benzeno. A influência da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na reação não foi comentada pelos autores, mas, é um tanto estranho que o melhor resultado de conversão obtido seja com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 50 para os catalisadores de Mo, enquanto que para os catalisadores de Zn e de zeólita pura seja de 25, conforme apresentados na TAB. 2.1.

Um outro dado observado pelos autores, refere-se à estabilidade do catalisador Mo/HZSM-5, que se manteve estável por todo o período da reação (170 min), conforme apresentado na FIG. 2.1. Entretanto, o período analisado é muito curto para uma análise de estabilidade.



**FIG. 2.1. Variação da Atividade e da Seletividade a Benzeno com o Tempo para o Catalisador Mo/HZSM-5 na Aromatização do Metano (WANG, L. *et al.*, 1993).**

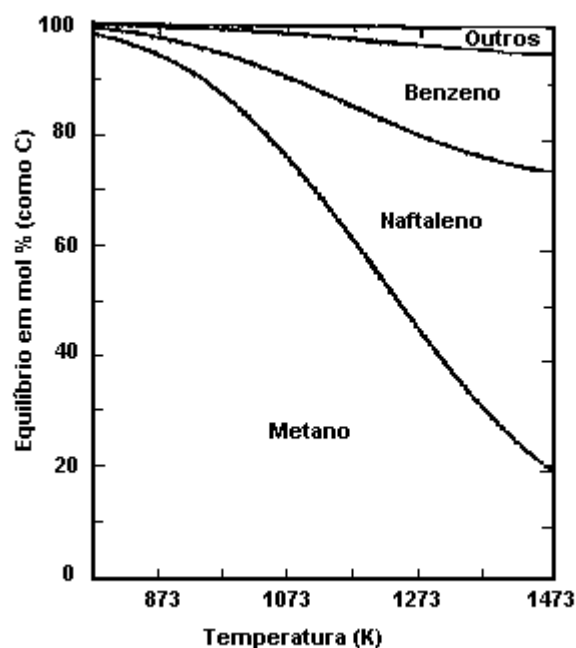
Os autores realizaram também, essas reações com programação de temperatura (TPSR). Os experimentos foram conduzidos em um microrreator de quartzo contendo 0,2 g de catalisador. Primeiramente, o catalisador era aquecido a uma taxa de  $32 \text{ K min}^{-1}$  até 973 K, sob fluxo de He, mantido por 30 minutos e resfriado. Em temperatura ambiente, o fluxo era trocado para  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de metano, correspondente a F/W de  $9.000 \text{ mL g cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , e aquecido a  $16 \text{ K min}^{-1}$  até 1073 K. Os sinais correspondentes a  $\text{H}_2$  ( $m/z=2$ ),  $\text{C}_2^+$  ( $m/z=26$ ),  $\text{C}_2^0$  ( $m/z=30$ ) e  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $m/z=78$ ) foram registrados por um espectrômetro de massas acoplado ao sistema. A partir do perfil de TPSR de conversão do metano sobre Mo/HZSM-5, os autores fizeram duas observações importantes: (i) a temperatura de início da reação foi de 973 K, 50 K superior com o Zn e com a zeólita pura, a reação não ocorreu; (ii) foi detectada a presença de eteno e hidrogênio juntamente com o benzeno a 973 K. O perfil de TPSR do Mo/HZSM-5 é mostrado na FIG. 2.2, onde o sinal do espectrômetro de massas é representado em unidades arbitrárias.



**FIG. 2.2 Perfil de TPSR de Conversão do Metano sobre Mo/HZSM-5**  
 (.....)  $C_6H_6$ , (—)  $H_2$ , (- - -)  $C_2H_4$ , (-.-.-)  $C_2H_6$  (WANG, L. *et al.*, 1993).

A partir desse estudo, com resultados tão promissores, mas ainda bastante preliminares, uma série de trabalhos foram publicados por este e outros grupos, com o objetivo de otimizar o processo.

Antes de se analisar o que foi publicado desde então na literatura, seria interessante saber-se o que diz a termodinâmica sobre o assunto. No trabalho de WANG, LUNSFORD, ROSYNEK (1997) é apresentada, graficamente, a composição de equilíbrio termodinâmico do sistema C - H em função da temperatura, excluindo o grafite e as moléculas aromáticas policíclicas com exceção do naftaleno, FIG. 2.3.



**FIG. 2.3 Efeito da Temperatura na Composição de Equilíbrio Termodinâmico do Sistema C-H (excluindo o grafite e os policíclicos exceto o naftaleno) (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).**

Pode-se observar pelo gráfico, que a formação de aromáticos a partir de metano não é termodinamicamente favorável a baixas temperaturas e, que a conversão de equilíbrio na temperatura de 973 K é de ~12%. Os produtos termodinamicamente favoráveis, nessa temperatura são benzeno e naftaleno em quantidades praticamente equimoleculares.

Os trabalhos publicados sobre o assunto serão aqui analisados seguindo-se, basicamente, três linhas:

- (a) Modificação dos catalisadores de Mo/HZSM-5 e otimização das condições de reação;
- (b) Sítios ativos (ou fases ativas) e mecanismos da reação;
- (c) A formação de depósitos carbonosos e seu papel na estabilidade da reação.

### 2.1.1 MODIFICAÇÃO DOS CATALISADORES DE MO/HZSM-5 E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.

Muitos pesquisadores avaliaram uma série de modificações nos catalisadores ou nas condições reacionais, visando uma melhor atividade, estabilidade e seletividade a aromáticos.

#### 2.1.1.1 EFEITO DO TIPO DE METAL DE TRANSIÇÃO

WECKHUYSEN *et al.* (1998) avaliaram outros metais de transição em comparação com o molibdênio. Foi utilizado um teor de 2% p/p para todos os metais estudados, F/W de 800 mL g cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e temperatura de reação um pouco mais elevada, 1023 K. Os resultados obtidos, em ordem decrescente de atividade, foram Mo (18,3) > W (10,8) > Fe (5,7) > V (3,9) > Cr (1,5). Sendo os valores entre parênteses as taxas de reação de CH<sub>4</sub> expressas em moléculas reagidas por átomo metálico por hora.

Foi também concluído nesse trabalho, que os materiais preparados por impregnação sempre forneciam atividade maior que os materiais preparados por troca-iônica em estado sólido. A explicação para tal comportamento, é que na impregnação há uma tendência maior dos íons de metais de transição localizarem-se na superfície externa da zeólita, embora durante a etapa de calcinação ocorra a migração de parte desses íons para dentro dos canais da zeólita, promovendo uma melhor dispersão (AGUDO *et al.*, 1992).

Posteriormente, Ichikawa e colaboradores obtiveram, com a utilização de catalisadores de Re/HZSM-5, alta conversão de metano (8-12%) e taxa de formação de benzeno similares, sob as condições experimentais utilizadas, às obtidas com Mo/HZSM-5 que até então era tido como o único catalisador para essa reação (WANG, OHNISHI, ICHIKAWA, 1999; WANG, OHNISHI, ICHIKAWA, 2000; SHU, ICHIKAWA, 2001).

O teor de Mo presente no catalisador foi também objeto de estudo. CHEN *et al.* (1995) avaliaram algumas propriedades texturais e a atividade na aromatização

de metano dos catalisadores de Mo/HZSM-5 com teores metálicos variando entre 1 e 20% p/p. Na TAB. 2.2 são apresentados os resultados obtidos pelos autores.

**TAB. 2.2 Propriedades Texturais e Conversão de Catalisadores Mo/HZSM-5 com Diferentes Teores de Molibdênio.**

| <b>Teor de Mo<br/>(%p/p)</b> | <b>Area superficial<br/>BET<br/>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Volume de<br/>microporos<br/>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Conversão CH<sub>4</sub><br/>(%)</b> |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0                            | 359,2                                                              | 0,1120                                                              | 0,6                                     |
| 1                            | 311,5                                                              | 0,1098                                                              | 4,2                                     |
| 2                            | 319,9                                                              | 0,1076                                                              | 6,7                                     |
| 3                            | 285,5                                                              | 0,0950                                                              | 6,6                                     |
| 5                            | 240,5                                                              | 0,0840                                                              | 1,5                                     |
| 10                           | 86,4                                                               | 0,0376                                                              | 0,5                                     |
| 20                           | 76,2                                                               | 0,0340                                                              | 0,1                                     |

CHEN *et al.*, 1995

Pode-se observar pelos dados apresentados na TAB. 2.2 que os valores obtidos para a área superficial BET e o volume de microporos decrescem com o aumento do teor de Mo, o que significa que as espécies de Mo ou entram ou bloqueiam os canais da zeólita reduzindo, assim, a área superficial e o volume de microporos do catalisador. Acima de 10% em teor, observa-se apenas um pequeno decréscimo nesses valores, o que sugere que a maioria dos poros já estaria bloqueada pelo Mo. Essa migração das espécies de Mo para o interior dos canais da zeólita HZSM-5 foi confirmada, pelos autores, por técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), em que as espécies de Mo só puderam ser detectadas acima de um teor de 10%. Baseado nesses resultados, os autores sugerem que um teor próximo de 5% de Mo seria o limiar de uma monocamada (CHEN *et al.*, 1995). Também na TAB. 2.2 pode ser observada uma pequena atividade da zeólita pura na conversão do metano a aromáticos, aumentando com a introdução de Mo no catalisador, até um valor ótimo de aproximadamente 2 a 3%, sendo que adições subseqüentes resultaram em decréscimo na atividade.

### 2.1.1.2 EFEITO DO TIPO DE SUPORTE

A natureza do suporte mostrou-se também de grande importância no desempenho do catalisador. A influência se dá tanto na conversão do metano, como principalmente, na seletividade dos produtos obtidos. No trabalho de revisão de XU, LIN (1999) são reportados os trabalhos de XU *et al.*, (1995) e SOLYMOSI, ERDOHELYI, SZOKE (1995) onde foram avaliados alguns suportes não zeolíticos, e ambos obtiveram valores de conversão de metano com esses suportes bem inferiores aos obtidos por WANG *et al.* (1993) com HZSM-5 (TAB. 2.3).

Analisando os resultados obtidos por esses autores, fica a pergunta: Será que o suporte tem um efeito tão acentuado na conversão do metano? O que se observa nesses trabalhos, é que foi utilizado o método de cromatografia convencional com detector de ionização de chama (FID) ou de condutividade térmica (TCD) para monitorar o gás de saída do reator, sem levar em consideração os depósitos carbonosos formados sobre os catalisadores. Na realidade esses valores ditos de conversão de metano referem-se apenas aos hidrocarbonetos voláteis.

**TAB. 2.3 Efeito da Natureza do Suporte na Reação de Aromatização de Metano sobre Catalisadores de Mo Suportados.**

| Catalisador                                      | T<br>(K) | F/W<br>(mL/g h) | Conversão<br>(%) |
|--------------------------------------------------|----------|-----------------|------------------|
| MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 973      | 1500            | 0,80             |
| MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 973      | 1500            | 0,70             |
| MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 973      | 1440            | 0,23             |
| MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>               | 973      | 1440            | 0,89             |
| MoO <sub>3</sub> /MgO                            | 973      | 1440            | 0,08             |

XU, LIN, 1999

Entretanto, LIU, S. *et al.* (1999) realizaram um estudo utilizando como gás de alimentação CH<sub>4</sub> contendo 2% de argônio como padrão interno, possibilitando quantificar melhor a conversão e a seletividade (hidrocarbonetos e coque). Esses autores avaliaram diferentes suportes para o catalisador contendo 3% de Mo. Na TAB. 2.4 são apresentados os resultados obtidos nesse estudo.

**TAB. 2.4 Efeito da Natureza do Suporte na Reação de Aromatização de Metano sobre Catalisadores de 3% Mo Suportados.**

| Catalisador                                      | T<br>(K) | F/W<br>(mL/g h) | Conversão<br>(%) | Seletividade |       |
|--------------------------------------------------|----------|-----------------|------------------|--------------|-------|
|                                                  |          |                 |                  | HC           | Coque |
| MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 973      | 1520            | 5,3              | 11,5         | 86,6  |
| MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 973      | 1520            | 7,4              | 6,2          | 88,9  |
| MoO <sub>3</sub> /HZSM-5                         | 973      | 1520            | 9,4              | 62,8         | 36,1  |
| MoO <sub>3</sub> /USY                            | 973      | 1520            | 6,4              | 13,2         | 84,3  |
| MoO <sub>3</sub> /MOR                            | 973      | 1520            | 7,3              | 7,8          | 83,1  |

LIU, S. *et al.*, 1999

Os resultados apresentados na TAB. 2.4 indicam uma maior conversão de metano para o catalisador suportado em HZSM-5, porém as diferenças em conversão não são tão grandes. As diferenças maiores ficam por conta das seletividades observadas. Enquanto a HZSM-5 apresenta uma seletividade na formação de coque de 36%, todos os outros materiais apresentam valores na faixa de 80%.

De acordo com os autores (LIU, S. *et al.*, 1999) coque seria uma denominação para todo produto carbonoso, como carbonos inertes, grafítico ou amorfo, incluindo também compostos de pesos moleculares mais altos, difíceis de detectar e analisar pelos detectores FID e TCD utilizados em cromatografia gasosa.

Uma contribuição bastante interessante do uso de zeólitas nesse sistema foi dada por ZHANG, C.-L. *et al.* (1998) que comparam a estrutura da zeólita (sistema de poros e dimensões) com seu comportamento como suporte em catalisadores de Mo na reação de aromatização do metano. Na TAB. 2.5 são apresentados os valores de conversão e seletividade para os diferentes suportes no sistema MoO<sub>3</sub>/zeólita.

**TAB. 2.5 A atividade de Catalisadores 3% MoO<sub>3</sub>/ Zeólita .**  
(reação a T=973 K, F/W de CH<sub>4</sub> 1600 mL g cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50)

| Zeólita do suporte   | Conversão do CH <sub>4</sub> | Seletividade <sup>a</sup> (%) |                |      |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------|------|
|                      |                              | Benzeno                       | C <sub>2</sub> | CO   |
| HZSM-5               | 5,9                          | 91,3                          | 4,5            | 4,2  |
| HZSM-5 <sup>b</sup>  | 6,9                          | 90,8                          | 4,3            | 4,9  |
| HZSM-8               | 4,1                          | 86,7                          | 3,9            | 9,4  |
| HZSM-11 <sup>b</sup> | 8,0                          | 90,9                          | 5,5            | 3,6  |
| HZSM-11              | 7,6                          | 91,6                          | 5,3            | 3,1  |
| Hβ                   | 3,1                          | 80,4                          | 8,8            | 10,8 |
| HSAPO-34             | 0,6                          | 72,9                          | 10,1           | 17,0 |
| HMOR                 | 0,8                          | 0                             | 72,3           | 27,7 |
| HX                   | 0,7                          | 0                             | 70,1           | 29,9 |
| HY                   | 0,7                          | 0                             | 80,2           | 19,8 |
| HSAPO-5              | 0,0                          | --                            | --             | --   |
| HSAPO-11             | 0,0                          | --                            | --             | --   |

<sup>a</sup> sem considerar o coque <sup>b</sup> SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25  
ZHANG, C.-L. *et al.*, 1999

A comparação dos resultados de atividade pode ser feita com os dados de estrutura de cada uma das zeólitas, listados na TAB. 2.6. Os autores observaram que a estrutura da zeólita tem grande influência no desempenho do catalisador. Dentre as zeólitas estudadas, as do tipo ZMS (5, 8 e 11) e a β apresentaram um melhor desempenho na formação de benzeno, com valores de conversão acima de 3% e de seletividade superiores a 80%. Em comum essas zeólitas possuem estrutura de poros bidimensional, canais em linha reta e diâmetros de poros próximos ao diâmetro dinâmico da molécula de benzeno (ZHANG, C.-L. *et al.*, 1998). Parece haver, na realidade, um direcionamento na formação de benzeno, devido à sua seletividade de tamanho e forma, tão comum nas zeólitas.

Por outro lado, as zeólitas que não apresentam boa conversão a benzeno, são, segundo os autores, as que não possuem uma ou ambas estas características: diâmetro de poro ~6 Å e estrutura bidimensional.

**TAB. 2.6 Estrutura de Poros e Sistemas de Canais das Zeólitas.**

| <b>Zeólita</b> | <b>Diâmetro de poro (Å)</b> | <b>Abertura de poro (anel)</b> | <b>Sistema cristalino</b> | <b>Dimensão estrutura poros</b> | <b>Sistema de poros</b>                |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|
| ZSM-5          | 5,4 x 5,6                   | 10                             | ortogonal                 | II                              | canais em linha reta                   |
| ZSM-8          | 5 <sup>+</sup>              | 10                             | ortogonal                 | II                              | canais em linha reta                   |
| ZSM-11         | 5,1 x 5,5                   | 10                             | tetragonal                | II                              | canais em linha reta                   |
| β              | 5,5 x 6,5                   | 12                             | tetragonal                | II                              | canais em linha reta                   |
| SAPO-5         | 8                           | 12                             | hexagonal                 | III                             | canais em linha reta                   |
| SAPO-11        | 6                           | 10                             | ortogonal                 | III                             | canais em linha reta                   |
| SAPO-34        | 4,3                         | 8                              | trigonal                  | III                             | canais em linha reta com cavidade      |
| X              | 7,4                         | 12                             | cúbico                    | III                             | canais em linha reta com supercavidade |
| Y              | 7,4                         | 12                             | cúbico                    | III                             | canal em linha reta com supercavidade  |
| MOR            | 2,8                         | 8                              | ortogonal                 | II                              | canais em linha reta                   |

ZHANG, C.-L. *et al.*, 1999

As zeólitas com diâmetro de poro inferior a 6Å, como a SAPO-34 e a mordenita (MOR), de acordo com os autores não seriam favoráveis à formação de aromáticos. Entretanto, pode ser observado na TAB. 2.5, que embora ambas apresentem baixa conversão de metano, ou seja, formação acentuada de coque, apresentam comportamento distinto quanto à seletividade. A SAPO-34 mesmo com poros um pouco menores que a molécula de benzeno, ainda assim, apresenta seletividade alta na sua formação se comparada a C<sub>2</sub> (72,9% e 10,1% respectivamente), já com a mordenita, como os poros são ainda menores esta tendência não é observada (seletividade de 72,3% a C<sub>2</sub>).

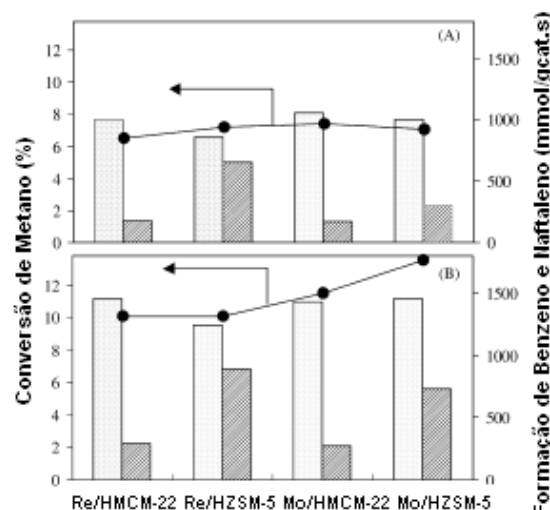
No caso de zeólitas de estrutura tridimensional, observa-se que estas apresentam baixa conversão ou mesmo nenhuma, como no caso das zeólitas SAPO-5 e SAPO-11. Porém, o que se observa com as zeólitas X e Y é uma alta seletividade a C<sub>2</sub>, embora, pelo que parece, apresentem também grande formação de coque.

Outras zeólitas foram avaliadas na desidroaromatização do metano. SHU, Y.*et al.* (2000b) realizaram um estudo utilizando a HZRP-1, uma modificação da HZSM-5 contendo P e terras raras (basicamente Ce e La) desenvolvida pela *China*

*Petrochemical Corporation*, para conversão de hidrocarbonetos (SHU, X. *et al.*, 1993). Foi sugerido pelos autores, que o papel dos compostos de P e óxidos de terras raras seja o de bloquear parte dos sítios ácidos da superfície externa da zeólita, reduzir o tamanho dos canais e, em consequência, reduzir a formação de coque. Em comparação com o catalisador Mo/HZSM-5, o Mo/HZRP-1 apresenta melhor conversão e seletividade a aromáticos em altos teores de Mo (15 a 20%) e desempenho similar em teores de Mo de 6 a 15%, entretanto em teores de 2 a 5% de Mo o catalisador Mo/HZSM-5 mostra-se superior tanto em conversão de metano como em seletividade a aromáticos (SHU, Y.*et al.* ,2000b).

Uma melhor seletividade a aromáticos leves foi obtida por SHU, Y. *et al.* (2000a) utilizando Mo/HMCM-22 como catalisador na reação de desidroaromatização do metano. A zeólita MCM-22 foi desenvolvida pela *Mobil*, descrita na patente de RUBIN, CHU (1999) e aplicada na conversão catalítica de hidrocarbonetos. Em um estudo comparativo realizado por SHU, OHNISHI, ICHIKAWA (2003) com os catalisadores Re/HMCM-22, Re/HZSM-5, Mo/HMCM-22 e Mo/HZSM-5 foi mostrado, claramente, uma maior tendência à formação de benzeno e menor de naftaleno, tanto para o Mo como para o Re quando suportados em HMCM-22. Os resultados comparativos de desempenho catalítico desses catalisadores são apresentados na FIG. 2.4 (SHU, OHNISHI, ICHIKAWA, 2003).

Quanto à estabilidade, os catalisadores suportados em HMCM-22 apresentam melhor desempenho que os suportados em HZSM-5, a razão para tal é ainda obscura (BAI *et al.*, 2004). A taxa de formação de depósitos carbonosos é maior na HMCM-22 que na HZSM-5, entretanto, a melhor estabilidade observada é sugerida como devido à estrutura particular da MCM-22, que apresenta dois sistemas de poros interconectados, com canais bidimensionais com abertura de 10 átomos (4,0 Å x 5,9 Å) e cavidades de 12 átomos (7,1 Å x 18,2 Å) com abertura de 4,0 Å x 5,4 Å (SHU, X., ICHIKAWA 2001). A abertura de poro menor deve contribuir para maior seletividade a benzeno que na HZSM-5, enquanto, o grande número de cavidades existentes deve contribuir para uma tolerância maior ao coque (BAI *et al.*, 2003).



**FIG. 2.4 Conversão de Metano (●) e Taxas de Formação de Benzeno (□) e Naftaleno (■) no Tempo de Reação de 2 horas, 973 K (A) e 1073 K (B) (pressão de 0,3 MPa e velocidade espacial de metano de  $2700 \text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) (SHU, OHNISHI, ICHIKAWA, 2003).**

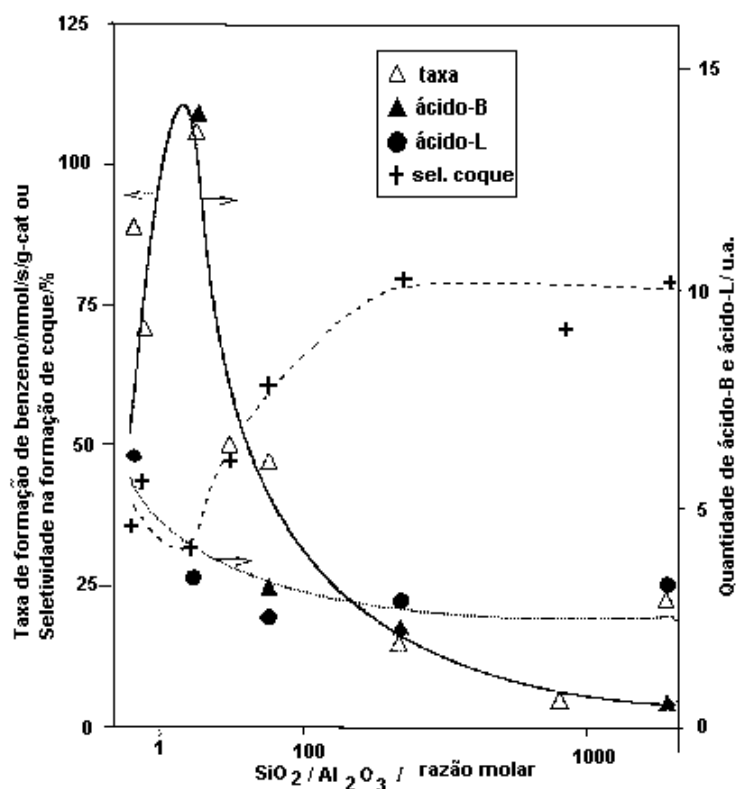
### 2.1.1.3 INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DO SUPORTE

Um outro aspecto de bastante importância na utilização de zeólitas em sistemas catalíticos se refere à presença de sítios ácidos nesses materiais, responsáveis juntamente com as características de seletividade de tamanho e forma, pelas suas excepcionais propriedades catalíticas. Os sítios ácidos de Brønsted, gerados como resultado do balanceamento de carga associado à substituição na rede do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Si}^{4+}$ , podem ter sua densidade modificada pela variação da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ou mesmo pela neutralização de parte desses sítios por íons metálicos (GORTE, 1999).

No sistema catalítico aqui discutido, Mo/HZSM-5, alguns autores utilizaram a HZSM-5 em duas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (25 e 50) (WANG, L. *et al.*, 1993, ZHANG, C.-L. *et al.*, 1998). No trabalho de ZHANG, C.-L. *et al.* (1998) as conversões de metano obtidas foram de 6,9% e 5,9% para as duas razões respectivamente, conforme mostrado na TAB. 2.5. Já no trabalho de WANG, L *et al* (1993), TAB. 2.1 acredita-se, que tenha ocorrido um erro de compilação dos resultados, embora os autores não tenham discutido a influência da acidez na conversão do metano, eles obtiveram valores 4,4% e 7,2% respectivamente, contrários aos apresentados por ZHANG, C.-

L. *et al.* (1998), mas utilizaram a razão 25 nas reações seguintes feitas em temperatura programada.

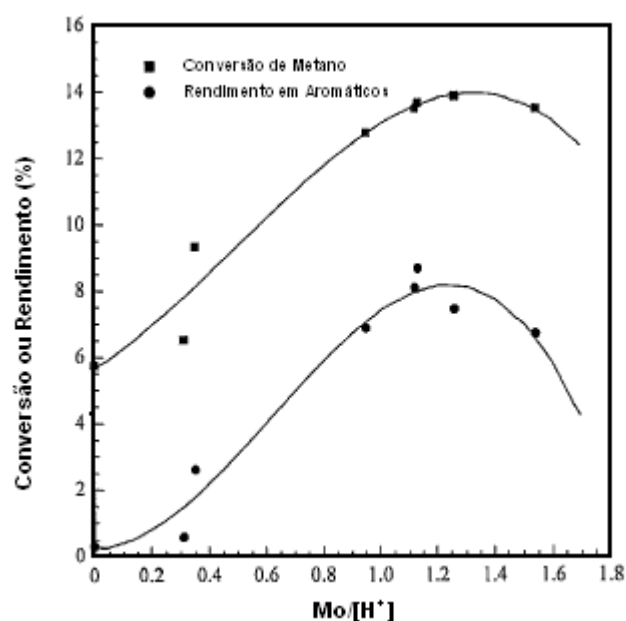
Em um estudo posterior, LIU, S. *et al.* (1999) realizaram uma investigação mais detalhada e avaliaram uma série de catalisadores nesse sistema, com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variando na faixa de 20 a 1900. Obtiveram valores de acidez (em unidades arbitrárias) a partir de espectros na região do infravermelho desses catalisadores contendo 3% de Mo, após adsorção de piridina à pressão de 1,2 kPa e temperatura de 300 K e depois mantida a 423K por 2h. Os resultados de acidez foram correlacionados com os valores obtidos para a taxa de reação e seletividade na formação de coque. Os autores concluíram que as razões entre 20 e 40 maximizavam a produção de benzeno e reduziam a formação de coque (FIG. 2.5).



**FIG. 2.5 Dependência das Taxas de Formação de Benzeno e Seletividade na Formação de Coque na Reação do Metano a 973 K, dos Valores de Acidez de Brønsted e Lewis, para os Catalisadores 3% Mo/HZSM-5 com Diferentes Razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (LIU, S. *et al.*, 1999).**

Segundo os autores, existe uma clara correlação entre a atividade e seletividade dos catalisadores Mo/HZSM-5, na formação de benzeno a partir de metano, e a acidez de Brønsted.

A correlação entre atividade na reação de desidroaromatização de metano e a acidez de Brønsted para os catalisadores Mo/HZSM-5 foi demonstrada por SU, XU, BAO, 2002) como sendo dependente não apenas da acidez de Brønsted da zeólita de partida, mas da relação  $\text{Mo}/[\text{H}^+]$  (o Mo foi calculado como a diferença em acidez entre a zeólita de partida e o catalisador). A partir de espectros de RMN  $^1\text{H}$  de catalisadores 6%Mo/HZSM-5 com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e Mo/HZSM-5 com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 55 com diferentes teores de Mo, os autores obtiveram os valores de acidez de Brønsted por cela unitária e correlacionaram com os resultados de conversão de metano e de rendimento em aromáticos (FIG. 2.6).



**FIG. 2.6 Dependência da Conversão do Metano e do Rendimento em Aromáticos sobre a razão  $\text{Mo}/[\text{H}^+]$  dos Catalisadores 6% Mo/HZSM-5 com Diferentes Razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e Mo/HZSM-5 com Diferentes Teores de Mo (SU, XU, BAO, 2002).**

Os autores concluíram que a razão  $\text{Mo}/[\text{H}^+]$  ótima encontra-se próxima de 1,0 podendo ser alcançada tanto pela variação da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  quanto pela variação do teor de Mo do catalisador Mo/HZSM-5.

O que significa dizer, que nessa condição dita como “ótima”, no preparo do catalisador Mo/HZSM-5, cerca de metade dos sítios ácidos de Brønsted são substituídos pelas espécies de Mo. De acordo com os autores apenas nessa razão Mo/[H<sup>+</sup>] as espécies de Mo podem cooperar com o restante dos sítios ácidos de Brønsted de forma harmônica para funcionar na ativação do metano e transformar os intermediários em aromáticos. Essa razão “ótima” Mo/Al, que indica a fração de espécies de H<sup>+</sup> dos sítios de Al da zeólita trocada por Mo, foi anteriormente sugerida por BORRY III *et al.* (1999) como próxima de 0,4 para a obtenção de melhores taxas de formação de aromáticos, pois tanto as espécies MoC<sub>x</sub> como os sítios ácidos são necessários para a ativação do metano e a conversão em aromáticos.

Pode-se concluir a partir do discutido até então, que dentre os catalisadores avaliados os componentes que apresentaram melhores resultados foram o Mo e o Re como metais de transição ativos e dentre as zeólitas a HZSM-5 e a HMCM-22. Esses catalisadores têm caráter bifuncional, com a zeólita atuando não apenas como um suporte, mas os seus sítios ácidos apresentando um papel importante juntamente com a espécie metálica na ativação do metano e a sua estrutura no direcionamento dos produtos obtidos.

Entretanto, do ponto de vista de aplicação industrial o rendimento da reação ainda é bastante baixo. Por cálculos termodinâmicos para a obtenção de benzeno a partir de metano, a conversão de equilíbrio à temperatura de 973 K é de aproximadamente 12% (LUNSFORD, 2000, LIU, S. *et al.*, 1999) restando então, um caminho ainda a percorrer na otimização do desempenho desse catalisador no sentido de minimizar a formação de coque e, com isso, prolongar a sua vida útil.

#### 2.1.1.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE UM PROMOTOR

A adição de um segundo componente metálico tem sido investigada por alguns autores no desempenho do catalisador Mo/HZSM-5 na reação de desidroaromatização do metano. Na TAB. 2.7 são apresentados alguns desses estudos.

A adição de Pt ao catalisador de Mo/HZSM-5, por CHEN *et al.* (1996), acarretou numa redução na formação de coque, sem, no entanto, se observar melhora

considerável na atividade. Já no caso do Li ou do P como promotores, foi observado por CHEN *et al.* (1995), um decréscimo na acidez e na atividade do catalisador. Essa queda na atividade é mais acentuada com o Li, que em um teor de 1% faz com que a conversão de metano caia a 0,3%, enquanto que a seletividade a benzeno é nula. É provável que nessas condições, grande parte dos sítios ácidos tenham sido neutralizados levando à perda de atividade na oligomerização do etileno intermediário.

**TAB. 2.7 Efeito Promotor de um Segundo Componente Metálico no Mo/HZSM-5.**

| Promotor | Teor do promotor | Teor de Mo | Temp. (K) | Pressão (kPa) | F/W (mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | Conv. CH <sub>4</sub> | Selet. arom.      |
|----------|------------------|------------|-----------|---------------|-------------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| ---      | ---              | 2          | 973       | 100           | 1400                                      | 6,7                   | 80,8 <sup>a</sup> |
| Pt       | 1                | 2          | 973       | 100           | 1400                                      | 6,9                   | 81,3 <sup>a</sup> |
| Li       | 0,5              | 2          | 973       | 100           | 1400                                      | 1,3                   | 31,3 <sup>a</sup> |
| P        | 0,5              | 2          | 973       | 100           | 1400                                      | 4,6                   | 75,7 <sup>a</sup> |
| Fe       | 0,75             | 3          | 973       | 100           | 1500                                      | 8,0 <sup>c</sup>      | 78,0 <sup>b</sup> |
| ---      | ---              | 2          | 923       | 200           | 1440                                      | 3,6                   | 91,7 <sup>c</sup> |
| W        | 0,5              | 2          | 923       | 200           | 1440                                      | 4,0                   | 95,0 <sup>c</sup> |
| Zr       | 1,0              | 2          | 923       | 200           | 1440                                      | 5,2                   | 94,2 <sup>c</sup> |
| V        | 1,0              | 2          | 923       | 200           | 1440                                      | 2,7                   | 88,9 <sup>c</sup> |
| La       | 1,0              | 2          | 923       | 200           | 1440                                      | 3,3                   | 93,9 <sup>c</sup> |

<sup>a</sup> detector TCD, coque não considerado;

<sup>b</sup> uso de 2% Ar como padrão interno, coque medido em linha;

<sup>c</sup> detector FID, coque não considerado

XU, LIN, 1999

A utilização de baixos teores de Fe ou Co como promotor [razão atômica de 0,2 a 0,4 para (M/M+Mo) onde M = Fe ou Co] melhora a seletividade a aromáticos pela redução na formação de coque, que segundo LIU, S. *et al.* (1997) com o catalisador contendo Fe passou de 31% a 21%. Sobre a adição de Co não foram apresentados dados quantitativos de conversão e seletividade. Como o catalisador de Fe/HZSM-5 apresenta formação preferencial de coque (75%) nessa reação, os autores sugerem

a formação de um óxido/carbeto binário de FeMo ou CoMo sobre a ZSM-5 que seria mais seletivo que o catalisador original Mo/HZSM-5.

WANG, L. *et al.* (1997) avaliaram a conversão do metano, em temperatura mais baixa (923 K), e observaram, que a adição de W ou Zr era capaz de promover tanto a conversão do metano como a seletividade a aromáticos, enquanto que a adição do V ou La tinha efeito contrário. A respeito da utilização de W como promotor, WONG *et al.* (1996) fizeram uma observação bastante interessante em seu trabalho. Quando a reação do metano era conduzida à temperatura de 773 K e de 873 K sob Mo/HZSM-5, não ocorria a formação dos produtos. Porém, no caso desse mesmo catalisador ser “pré-tratado” como dizem os autores, sob fluxo de metano a 973 K e depois resfriado até temperatura de reação de 773 e 873 K era observada a conversão de traços e de 3% do metano, respectivamente, nas duas temperaturas. E, quando o catalisador utilizado era o Mo-W/HZSM-5 nas mesmas condições de pré-tratamento a 973 K descrita acima, também era observada a conversão de traços a 773 K e de 6,8% de metano a 873 K. Essas observações sugerem a formação de uma espécie ativa, o carbeto de Mo ou o carbeto bimetálico Mo-W sendo formado a 973 K e podendo ser utilizado em temperaturas mais baixas (873 K) com boa conversão.

O efeito promotor do Ru, que não consta da TAB. 2.7, foi avaliado por SHU, Y. *et al.* (1997), em que os autores sugerem que o Ru possa promover a redução das espécies de Mo no catalisador Mo-Ru/HZSM-5 e a desidrogenação do metano. Observaram, que a taxa de reação, com a incorporação do Ru, aumentou de 10,17 para 14,54 nmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> e a taxa de formação de aromáticos de 1,52 para 2,22 nmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, com um catalisador contendo 2% de Mo e uma razão atômica Mo/Ru variando entre 3 e 7.

A introdução do Cu (por troca-iônica) na HZSM-5 seguida de mistura física com MoO<sub>3</sub>, descrita por LI, S. *et al.* (1999), produziu um catalisador Mo-Cu/HZSM-5 com melhor atividade e maior seletividade a benzeno que o Mo/HZSM-5 na reação de desidroaromatização do metano. De acordo com os autores, a presença do Cu<sup>2+</sup> altera a redução das espécies de Mo e diminui a desaluminização da zeólita acarretando um decréscimo na taxa de formação de coque.

SOUZA (2003) avaliou o efeito da presença do Nb na atividade do catalisador Mo/HZSM-5. Esse estudo baseou-se nos trabalhos conduzido por Oyama e colaboradores (YU, *et al.*, 1997; OYAMA, YU, RAMATHAN, 1999; SCHWARTZ, OYAMA, CHEN, 2000) no desenvolvimento de catalisadores de oxicarbetos bimetálicos para reações de hidrotratamento, em que o Nb-MoOC/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou atividade superior ao Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reações de HDS. No entanto, na reação de desidroaromatização do metano, os catalisadores Nb-MoHZSM-5 e Mo/HZSM-5, de mesmo teor de Mo, apresentaram comportamento semelhante em atividade e seletividade a aromáticos. A introdução do Nb não promoveu melhora ao catalisador, pois se acredita que a presença do Nb cause um deslocamento da temperatura de carburação para valores ainda maiores, com a redução do teor de carbono carbídico e aumento do teor de oxigênio na rede cristalina do carbeto, e de acordo com CHOI, BUGLI, DJÉGA-MARIADASSOU (2000), acarrete a redução da atividade hidrogenante do carbeto assim formado.

A adição de metais nobres, conforme comentado anteriormente por CHEN *et al.* (1996) do efeito promotor da Pt no catalisador Mo/HZSM-5, atua na redução do coque formado, o que os autores acreditam ser devido ao poder hidrogenante da Pt na redução do coque formado. Um outro aspecto da utilização de metais nobres nesse sistema, diz respeito à possibilidade de obtenção do carbeto de molibdênio em temperaturas inferiores às comumente empregadas na literatura, devido à utilização do metal nobre como promotor da redução do MoO<sub>3</sub> durante a carburação, conforme relatado por MIGLIOLI (2000) para o sistema Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou mesmo contendo um teor de carbono carbídico superior na rede cristalina, capaz de conferir ao carbeto assim formado melhor atividade (CHOI, BUGLI, DJÉGA-MARIADASSOU, 2000).

#### 2.1.1.5 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

De volta ao sistema Mo/HZSM-5, pode-se perguntar qual é a influência das condições reacionais no curso da reação?

O pré-tratamento do catalisador, já no reator, foi conduzido no trabalho inicial de WANG, L. *et al.* (1993) por aquecimento até 973 K sob fluxo de ar e mantido por 30

minutos. Em seguida, para a reação, o fluxo era trocado de ar para metano puro. A grande maioria dos trabalhos, que se seguiram, utilizaram essas mesmas condições de pré-tratamento. Entretanto, em 1997 o mesmo grupo publicou um trabalho (WANG, L. *et al.*, 1997) comparando o efeito da atmosfera e da temperatura de pré-tratamento sobre a atividade e seletividade. Foi observado que os catalisadores tratados sob atmosfera de ar, em comparação com He, sempre forneciam melhores resultados de conversão de metano e, a seletividade pouco se alterava. Quanto à temperatura, o efeito observado nos experimentos conduzidos na faixa de temperatura de 773 K (temperatura de calcinação) até 973 K é o seguinte: a conversão aumentava com a temperatura, em 873 K tinha seu valor máximo e depois decaía novamente. A conclusão tirada pelos autores foi de que o pré-tratamento do catalisador sob atmosfera de ar, em temperatura adequada, devia induzir a formação de espécies de óxido de molibdênio que favoreceriam a formação da fase ativa de carbeto.

Entretanto, em trabalhos posteriores desse e de outros grupos (XU, *et al.*, 1995; XU, *et al.*, 1996; LIU, W. *et al.*, 1997; MA, D. *et al.*, 2000<sup>a</sup>; MA, D. *et al.*, 2000<sup>b</sup>; ZHANG, J.-Z., LONG, HOWE, 1998), abordando a interação das espécies de Mo com a zeólita, foi concluído, que as espécies de Mo localizadas de início, preferencialmente, na superfície externa da zeólita (AGUDO *et al.*, 1992), com o aquecimento, na calcinação e depois no pré-tratamento, iriam interagir com os sítios ácidos da zeólita (principalmente os de Brønsted) e parte delas migrariam para dentro dos canais. Esse processo promoveria uma melhor dispersão das espécies de Mo e com isso, uma melhor atividade. Porém, com o aumento da temperatura, a interação com o Al da rede, passaria a ser significativa, gerando a princípio espécies de Al extrarrede e depois uma nova espécie cristalina  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , prejudicial à ativação do metano, pois são compostos menos ativos.

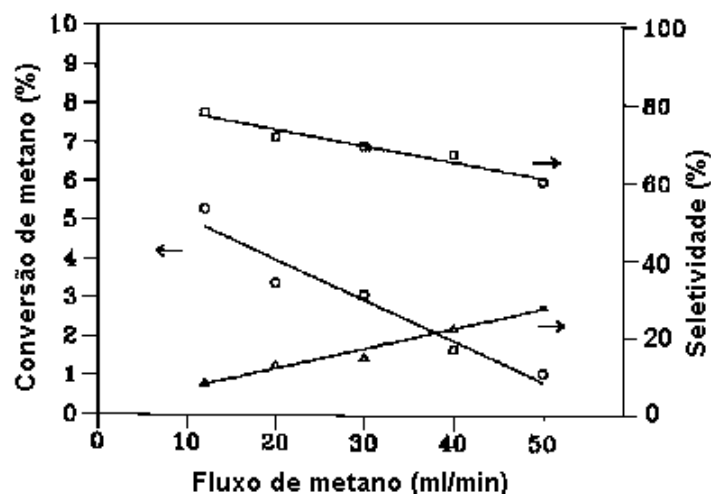
Evidências desse comportamento foram reportadas por XU *et al.* (1996), em que os autores combinam o método de extração por  $\text{NH}_4\text{OH}$  com análises de Difração de Raios-X (DRX), Dessorção de  $\text{NH}_3$  com Programação de Temperatura (TPD de  $\text{NH}_3$ ) e Redução com Programação de Temperatura (TPR) no estudo das espécies de Mo nesse sistema. Os autores admitem a existência de dois tipos de espécies de Mo, uma em coordenação octaédrica, constituída por cristalitos de  $\text{MoO}_3$  e seus

agregados, solúvel em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e ativa na reação estudada; e uma outra, em coordenação tetraédrica, formada por  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , somente passível de redução, em temperaturas próximas a 1173 K, e bem menos ativa.

Outras técnicas foram utilizadas na caracterização da migração das espécies de Mo para o interior dos canais da zeólita: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (XU *et al.*, 1995; ZHANG, J.-Z.; LONG; HOWE, 1998), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  (LIU, W. *et al.*, 1997; MA, D. *et al.*, 2000<sup>a</sup>; ZHANG, J.-Z.; LONG; HOWE, 1998), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) (MA, D. *et al.*, 2000b) e Absorção de Raios-X da Estrutura Fina (EXAFS) (ZHANG, J.-Z.; LONG; HOWE, 1998). Existe um consenso entre os diversos autores, da presença de uma forte interação entre as espécies de Mo e a zeólita, responsável pela boa dispersão observada nesse catalisador. Esse tipo de interação aumenta com o aumento do teor de Mo e/ou a temperatura de calcinação.

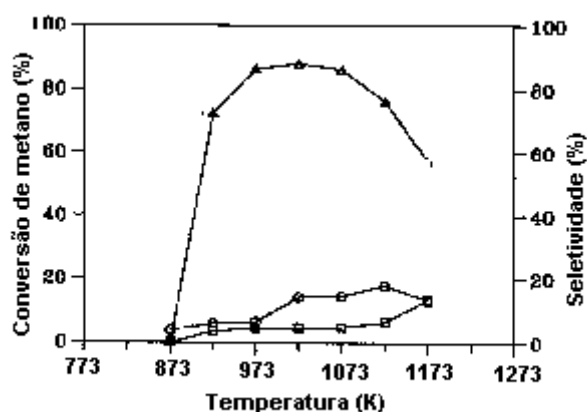
Na otimização das condições de reação, CHEN *et al.* (1995) fizeram um estudo da influência da vazão de metano na conversão e na seletividade. Seus resultados podem ser vistos na FIG. 2.7. Nos experimentos foi utilizada uma massa de 0,6 g do catalisador 2%Mo/HZSM-5.

Os autores observaram, que com um decréscimo no tempo de contato do metano com o catalisador, a conversão do metano decaía, como também a seletividade a benzeno, enquanto a seletividade a etileno aumentava. O que corrobora a hipótese do etileno ser o intermediário nessa reação. É importante observar, que a quantidade total de metano convertido não sofre alteração significativa com a variação de F/W na faixa de 1400-1600 mL g cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Esse resultado exclui a possibilidade de efeitos de difusão externa causados pela baixa vazão empregada no estudo conduzido pelos autores (1400 mL g cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) (CHEN *et al.*, 1995).



**FIG. 2.7. Influência da Vazão do Metano no Curso da Reação (- O -) Conversão de Metano, (- Δ -) Seletividade a Etileno, (- □ -) Seletividade a Benzeno T = 973 K, P = 1 atm (CHEN *et al.* , 1995).**

Quanto à temperatura, pelas considerações termodinâmicas feitas anteriormente, altas temperaturas favoreceriam a reação de desidro-aromatização do metano. O efeito da temperatura de reação sobre a conversão do metano e sobre a seletividade a etileno e aromáticos, foi estudado por CHEN *et al.* (1995) sendo os resultados obtidos por esses autores sumarizados na FIG. 2.8.



**FIG. 2.8 Influência da Temperatura na Conversão do Metano e na Seletividade dos Produtos (- O -) Conversão de Metano, (- Δ -) Seletividade a Benzeno, (- □ -) Seletividade a Etileno. F/W = 1400 mL g cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, P = 1 atm (CHEN *et al.* , 1995).**

Os autores observaram que a reação se iniciava em temperaturas próximas a 873 K, apresentando um máximo de conversão na faixa de 973 a 1073 K onde a partir daí, começava a decair com o aumento da temperatura. Tal queda nos valores de conversão e seletividade a benzeno estaria associada à formação de depósitos carbonosos.

Em relação ao reator, como forma de superar as restrições termodinâmicas do processo não-oxidativo de desidroaromatização do metano, foram conduzidos alguns estudos com um sistema de separação por membrana acoplado ao reator (BORRY III *et al.*, 1998; LI, L., BORRY III, IGLESIA, 2002; LIU, Z.; LI, L., IGLESIA, 2002b; RIVAL *et al.*, 2001). A partir de cálculos termodinâmicos (BORRY III *et al.*, 1998; LI, L., BORRY III, IGLESIA, 2002) estimaram, que com a remoção contínua do hidrogênio gerado no sistema conversões de metano de até 88% poderiam ser alcançadas. Entretanto, nas membranas de filmes finos (10-100  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{SrZr}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$  utilizadas, as taxas de transporte de hidrogênio eram insuficientes para afetar as reações de pirólise do metano. Foram avaliadas membranas ainda mais finas ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ), maiores temperaturas de reação (993 K) com o intuito de elevar a taxa de transporte de hidrogênio, adição de 2%  $\text{CO}_2$  como co-reagente, novos catalisadores como o 0,5%Ru-3%Mo/HZSM-5, mas, invariavelmente a remoção de hidrogênio acarretava uma maior formação de depósitos carbonosos (LIU, Z.; LI, L., IGLESIA, 2002b; RIVAL *et al.*, 2001).

#### 2.1.1.6 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE OUTROS HIDROCARBONETOS NA ALIMENTAÇÃO

No início da discussão sobre a possibilidade de acoplamento do metano, comentou-se que essa molécula é a mais simétrica e estável dentre os hidrocarbonetos e a sua conversão em hidrocarbonetos maiores, independente do processo a ser utilizado, dependia de sua ativação com a retirada de pelo menos um dos hidrogênios. Logo, a utilização de hidrocarbonetos maiores (etano, propano), normalmente encontrados na composição do gás natural e mais facilmente ativados, possibilitaria a condução da reação de acoplamento não oxidativo do metano em temperaturas mais baixas e/ou melhores conversões. PIERELLA, WANG, ANUNZIATA, (1997) observaram conversões de metano entre 10 e 20% a 773 K

sobre 2% Mo/HZSM-5, utilizando gás natural com diferentes teores de metano. O catalisador foi preparado por impregnação com solução de heptamolibdato de amônio, seco a 383 K por 4h e calcinado ao ar a 773 K por 4 h, sem referências às condições de pré-tratamento. Segundo os autores, a reação estaria sendo iniciada pelos hidrocarbonetos maiores (C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>) presentes na alimentação. Na TAB. 2.8 são apresentados os resultados obtidos pelos autores.

**TAB. 2.8 Conversão de Gás Natural sobre Mo/HZSM-5.**

| Composição da alimentação (%) |                                |                             | T (K) | Distribuição de produtos (%) |      |      | Conversão (%)  |                                |                             |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------|------------------------------|------|------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|
| CH <sub>4</sub>               | C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> <sup>+</sup> |       | Benz.                        | Tol. | Xil. | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| 99,9                          | 0                              | 0                           | 773   | 0                            | 0    | 0    | 0              | 0                              | 0                           |
| 99,9                          | 0                              | 0                           | 873   | 0                            | 0    | 0    | 0              | 0                              | 0                           |
| 96,2                          | 3,8                            | 0                           | 773   | 2,8                          | 6,1  | 1,8  | 9,3            | 44,7                           | 0                           |
| 96,2                          | 3,8                            | 0                           | 873   | 14                           | 1,3  | 0    | 12,3           | 97,4                           | 0                           |
| 92,3                          | 2,9                            | 4,8                         | 773   | 4,7                          | 15   | 4.4  | 19,7           | 48,3                           | 100                         |
| 92,3                          | 2,9                            | 4,8                         | 873   | 28                           | 4,7  | 0    | 27,0           | 96,6                           | 100                         |

F/W = 1440 mL g cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, P = 200 kPa  
PIERELLA, WANG, ANUNZIATA, 1997

Como pode ser observado, não ocorre reação com alimentação de metano puro nas temperaturas utilizadas nos experimentos. Entretanto, o comportamento é outro na presença de gás natural contendo hidrocarbonetos maiores. Mesmo em temperaturas na faixa de 773 a 873 K, conforme utilizada nos experimentos, houve conversão do metano, que aumenta com o aumento da temperatura e também com o aumento da concentração de hidrocarbonetos maiores. Um outro dado relevante se refere à seletividade: a seletividade a benzeno aumenta com o aumento da temperatura, na temperatura de 773 K o tolueno foi o principal produto formado (PIERELLA, WANG, ANUNZIATA, 1997).

Cabe aqui um comentário adicional: na presença de hidrocarbonetos maiores como visto acima,  $C_2$  a  $C_4$ , não só as reações de desidrogenação e aromatização ocorrem. Neste caso, passa a ter importância, também, a reação de hidrogenólise ou craqueamento, devido aos sítios ácidos da zeólita. Embora no trabalho de BISCARDI, IGLESIA (1996) o mecanismo de reação não seja o mesmo que o observado para catalisadores contendo Mo, esses autores utilizaram como catalisadores a HZSM-5 e, também, essa zeólita modificada pelos íons Zn e Ga, na aromatização de propano puro. Nesse trabalho, os autores afirmam que a reação de aromatização fica limitada a uma sequência de reações irreversíveis de desidrogenação levando à formação de alcenos e a partir daí, reações de craqueamento, oligomerização e ciclização desses alcenos. Comparando a zeólita pura com a modificada pelos íons metálicos, observaram que o efeito de craqueamento é menos intenso na presença dos íons metálicos, conseqüentemente, com uma melhor seletividade aos aromáticos e ao hidrogênio.

Solymosy e colaboradores avaliaram o carbeto de molibdênio como catalisador na reação de aromatização de etano (SOLYMOSI, SZÖKE, 1998) e propano (SOLYMOSI *et al.*, 2000). No preparo das amostras de  $Mo_2C/HZSM-5$  foi utilizado o método de LEE, OYAMA, BOUDART, (1997) desenvolvido para carbetos mássicos, onde a amostra de  $MoO_3/HZSM-5$  foi carburada por aquecimento rápido, sob fluxo de mistura de 1:4  $CH_4 / H_2$ , até 773 K, depois a  $3 K min^{-1}$  de 773 a 1023 K e mantida nessa temperatura por 3 h. A formação do  $Mo_2C/HZSM-5$  foi confirmada por Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS). Os resultados de conversão e distribuição de produtos obtidos pelos autores podem ser vistos na TAB. 2.9.

A partir dos resultados obtidos pelos autores, podem-se observar valores de conversão bem superiores aos obtidos com metano, em torno de 6 a 8%, aumentando com o aumento de temperatura, como era esperado. Mas, observa-se também, um aumento na atividade de hidrogenólise, com a formação de grandes quantidades de metano. A formação de etileno é maior em temperatura mais baixa, o que concorda com a hipótese do etileno ser intermediário na reação de aromatização. A seletividade a aromáticos apresenta a mesma tendência observada no trabalho de PIERELLA, WANG, ANUNZIATA (1997), aumenta com o aumento de temperatura, sendo mais acentuada para o benzeno.

**TAB. 2.9 Dados Característicos para as Reações de Etano e Propano sobre Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5.**

| Reagente | T (K) | Conv.<br>(%) | Rendimento (%)** |                               |                               |                  |                               |                               |
|----------|-------|--------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|          |       |              | CH <sub>4</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>2-3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> |
| Etano    | 873   | 36,1         | 38,6             | --                            | 5,5                           | 11,5             | 25,2                          | 10,2                          |
| Etano    | 973   | 67,2         | 48,5             | --                            | 1,1                           | 5,7              | 28,3                          | 8,2                           |
| Propano* | 873   | 46,0         | 26               | 5                             |                               | 21               | 33                            | 13                            |

P = 1 atm

\* 12,5% Propano em argônio

\*\* o valor de rendimento refere-se à porcentagem do etano convertido que é transformado nos produtos especificados

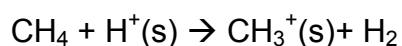
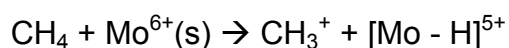
SOLYMOSI, SZÖKE, 1998, SOLYMOSI *et al.*, 2000

Esses resultados confirmam o comportamento observado por PIERELLA, WANG, ANUNZIATA, (1997) da adição de hidrocarbonetos maiores na alimentação, com o intuito de aumento de conversão. Porém, quanto à possibilidade de conduzir a reação em temperaturas mais baixas, não ficou muito claro. Trabalhos anteriores, como de WANG, L. *et al.* (1993) e de CHEN *et al.* (1995), afirmam que a reação só tem início em temperaturas próximas de 900 K, que seria a temperatura de formação do Mo<sub>2</sub>C, conversões obtidas em temperaturas inferiores a essa, passaram por uma etapa chamada pelos autores de “pré-ativação”. De acordo com o mecanismo proposto por PIERELLA, WANG, ANUNZIATA, (1997) seria mais facilmente formado um íon carbênio a partir do hidrocarboneto C<sub>2+</sub> sob a ação do catalisador, e esta seria a espécie responsável pela iniciação na conversão do metano a aromáticos. Entretanto, os autores não apresentam dados adicionais de caracterização desses catalisadores, dificultando assim, uma melhor avaliação desse sistema.

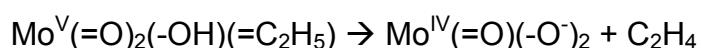
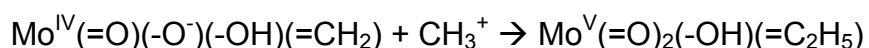
## 2.1.2 SÍTIOS ATIVOS (OU FASES ATIVAS) E MECANISMOS DA REAÇÃO

O modo de ativação do metano continua sendo um foco de intensa discussão na literatura e, a seguir, é apresentado o ponto de vista dos diferentes autores, acerca dos diferentes sítios ativos e mecanismos propostos.

O primeiro trabalho nessa linha foi publicado pelo grupo de pesquisadores chineses chefiados por L. Wang e Y. Xu. Nesse trabalho (WANG, L. *et al.*, 1993), os autores já observavam a presença do eteno e do hidrogênio como intermediários na formação de benzeno, e sugeriam um mecanismo de reação via íon carbênio, em que a ativação do metano sobre o catalisador HZSM-5 ou o Mo/HZSM-5 era iniciada por espécies  $\text{Mo}^{6+}$  ou sítios protônicos atuando como aceptores de hidretos:



Em trabalho posterior desse grupo (WONG *et al.*, 1996), análises de XPS do catalisador revelaram o  $\text{Mo}^{6+}$ , como predominante no catalisador recém preparado e, que durante a conversão do metano, ocorria a redução do  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{5+}$  e  $\text{Mo}^{4+}$ . Dessa forma, foi sugerida uma primeira etapa envolvendo a dissociação heterolítica da ligação C-H com geração da espécie  $\text{CH}_3^+$ , e a formação do eteno envolvendo os sítios ativos de Mo nos estados de oxidação  $4^+$  e  $5^+$ , a partir de um complexo do tipo carbeno, como intermediário, conforme descrito nas reações abaixo (WONG *et al.*, 1996).

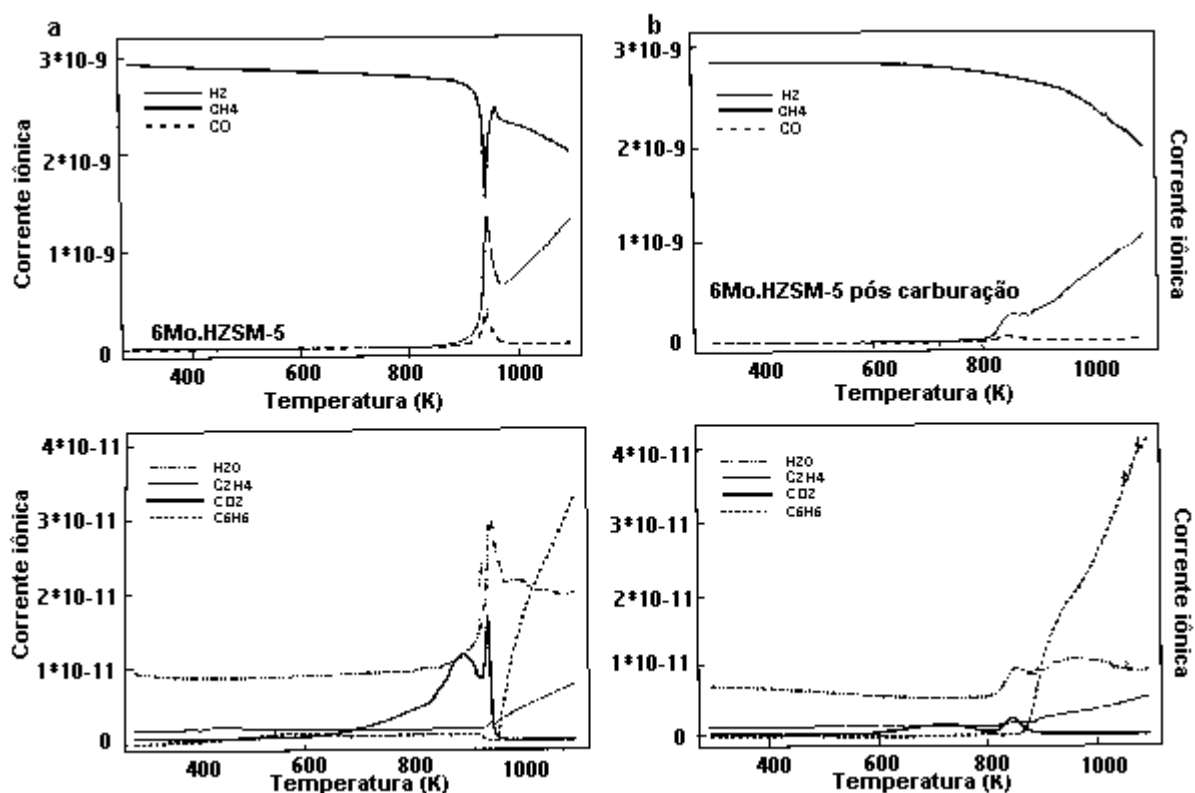


Mais tarde, os autores observaram que os sítios ácidos da zeólita tinham papel importante na reação, e no trabalho de SHU, Y. *et al.* (1997), propuseram um novo mecanismo em que a ligação C-H era polarizada via interação com a espécie  $\text{MoO}_{(3-x)}$ , dentro dos canais da zeólita. Essa espécie assim polarizada reagia com um sítio ácido de Brønsted ( $\text{H}^+_z$ ) com a formação de um intermediário do tipo Mo-carbono. Esse intermediário então, dimerizava formando eteno e aromatizava nos sítios ácidos e nos sítios contendo Mo produzindo benzeno e tolueno.

A observação da existência de um período de indução, anterior ao início da formação de benzeno, levou os autores a um estudo de caracterização mais cuidadoso, combinando reações em pulsos com temperatura programada, Espectroscopia de Raman e RMN de  $^{13}\text{C}$  (JIANG *et al.*, 1999). Nesse trabalho, os autores concluíram que a redução parcial das espécies de  $\text{Mo}^{+6}$  e a formação de um “depósito carbonoso” sobre as espécies parcialmente reduzidas, deveria ser a principal etapa ocorrendo no período de indução, durante o qual os sítios ativos eram formados gradualmente. Não descartavam a possibilidade desses “depósitos carbonosos” serem de  $\text{Mo}_2\text{C}$  como sugerido por WANG, LUNSFORD, ROSYNEK (1997) e SOLYMOSI *et al.* (1997).

Mais recentemente, esse grupo publicou um estudo de acompanhamento desse período de indução por reações de superfície com programação de temperatura (TPSR) (MA, D. *et al.*, 2000a). Nesse trabalho, foram acompanhadas, por espectroscopia de massas acoplada ao sistema, as diferentes espécies presentes na reação do metano sobre 6Mo/HZSM-5. Na FIG. 2.9 são apresentados esses perfis de TPSR antes e depois do tratamento com 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a 973K por 3 horas (carburação).

Os perfis apresentados pelos autores em (a) antes da etapa de carburação mostram um comportamento similar ao apresentado anteriormente (WANG, L. *et al.*, 1993), com a reação se iniciando próximo a 973 K, onde se observam um decréscimo acentuado na concentração de metano e o aparecimento de  $\text{H}_2$ , CO e em quantidades menores (atenção à escala diferente) de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e, em seguida dos hidrocarbonetos eteno e benzeno. Entretanto, no caso da etapa de carburação ser conduzida antes da reação, observa-se um decréscimo nas temperaturas de ativação e de aromatização. A partir desses resultados, os autores concluem, que o período de indução é, na realidade, a etapa de formação da espécie ativa o  $\text{Mo}_2\text{C}$ , e que esta é a etapa determinante tanto na ativação como na aromatização (MA, D. *et al.*, 2000b).

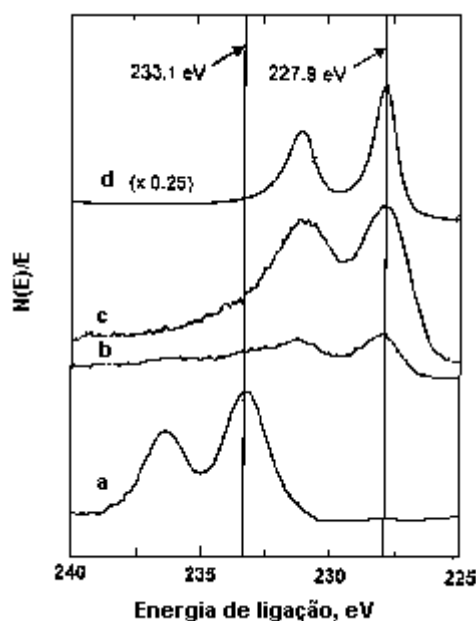


**FIG. 2.9** Perfis de TPSR do Metano sobre o Catalisador 6Mo/HZSM-5 antes (a) e depois (b) de Tratamento com 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a 973 K por 3 h (MA, D. *et al.*, 2000b).

Lunsford e colaboradores (LUNSFORD, 2000, WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997) avaliaram por técnicas de XPS, ISS (Espectroscopia de Espalhamento de Elétrons) e FTIR, a distribuição do Mo na zeólita. Afirmam, em um dos trabalhos (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997), que inicialmente os íons Mo<sup>6+</sup> encontram-se na superfície externa da zeólita. Com a calcinação a 773 K em O<sub>2</sub>, o Mo se dispersa pela superfície externa e parte dele migra para o interior dos canais, acarretando um decréscimo da acidez da zeólita. A exposição do catalisador ao CH<sub>4</sub> ou ao CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> acarreta a redução, não a Mo metálico, mas, ao Mo<sub>2</sub>C. Entretanto, cerca de 20 - 30%, permanece como Mo<sup>4+</sup> e Mo<sup>5+</sup> e não é reduzido, mesmo em tratamento por várias horas. Com isso, possivelmente, as espécies de Mo<sub>2</sub>C tornam-se bem dispersas na superfície externa e as espécies de Mo parcialmente reduzidas ficam localizadas nos canais da zeólita. A ativação do metano seria então, iniciada nesses sítios contendo Mo, provavelmente nos carbídicos, produzindo eteno como produto quase único. As reações secundárias, levando a aromáticos e outros

hidrocarbonetos, ocorreriam inteiramente nos sítios ácidos, sem a participação das espécies de Mo.

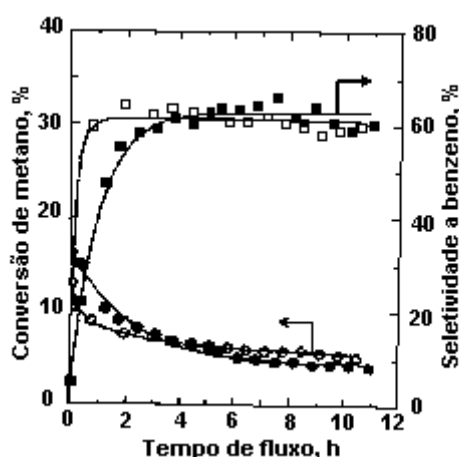
A conversão do  $\text{Mo}^{6+}$  em  $\text{Mo}_2\text{C}$  foi confirmada pelos espectros de XPS (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997) na região de C1s e de Mo3d, aqui são mostrados por simplificação somente os espectros na região de Mo3d (FIG. 2.10). No espectro (a) do catalisador calcinado, as espécies de Mo presentes são basicamente  $\text{Mo}^{6+}$ , apresentando uma banda característica com energia de ligação em 233,1 eV. Após exposição da amostra ao fluxo de metano a 973 K por 2 horas, espectro (b), que corresponde ao estado estacionário da reação, o  $\text{Mo}^{6+}$  estava praticamente todo reduzido. Uma redução similar do  $\text{Mo}^{6+}$  ocorreu quando uma amostra de catalisador previamente calcinada foi tratada sob fluxo de 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 12 h a 973 K e depois 10%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 4h (c). As intensidades das bandas em (b) foram menores que em (c) devido à maior formação de coque, que foi confirmado pelos espectros de C1s (não apresentados).



**FIG. 2.10 Espectros de XPS do 2%Mo/HZSM-5 na Região de Mo3d**  
 (a) Mo/HZSM-5 após calcinação em  $\text{O}_2$  a 973 K; (b) após subsequente exposição a  $\text{CH}_4$  a 700°C por 2 h; (c) amostra fresca, calcinada e tratada a 700°C sob 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 12 h e depois 10%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 4h; (d)  $\text{Mo}_2\text{C}$  mássico, preparado por calcinação do  $\text{MoO}_3$  em  $\text{O}_2$  a 700°C e depois tratada a 973 K sob 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 12 h e depois 10%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 4h (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).

As bandas de  $\text{Mo}3d_{5/2}$  com energia de ligação em 227,9 eV, apresentadas pelas amostras (b) e (c) são consistentes com a apresentada pelo  $\text{Mo}_2\text{C}$  mássico (d), o que foi também, confirmado por DRX (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).

No estudo do tempo de indução, os autores conduziram a reação de aromatização do metano, comparativamente, com os dois catalisadores (a)  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  após calcinação em  $\text{O}_2$  a 973 K e (c) amostra fresca, calcinada e tratada a 973 K sob 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 12 h e depois 10%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por 4h (amostra carburada). Na FIG. 2.11 são apresentados os resultados de conversão de metano e seletividade a benzeno nas duas reações. Nesses resultados os autores observaram, que a reação é caracterizada por um período de indução, anterior à produção de benzeno, durante o qual o  $\text{Mo}_2\text{C}$  era formado. O pré-tratamento do catalisador com a mistura  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a 973 K praticamente elimina o período de indução, confirmando que o  $\text{Mo}_2\text{C}$  é a espécie ativa na ativação do metano. Após o período de indução os dois catalisadores apresentam comportamento bastante semelhante (LUNSFORD, 2000; WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).



**FIG. 2.11 Conversão de Metano e Seletividade a Benzeno para a Reação de Metano sobre 2%  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  a 973 K, 1 atm, e velocidade espacial  $800 \text{ h}^{-1}$ .**

●, ■, amostra pré-tratada em  $\text{O}_2$  a 973 K ; ○, □, amostra pré-tratada em 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  e depois em 10%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a 973 K, após calcinação em  $\text{O}_2$  a 700°C por 0,5 h.  
(WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997).

Solymosi e colaboradores (SOLYMOSI *et al.*, 1997; SOLYMOSI, SZÖKE, CSERÉNYI, 1996) estudaram a interação do metano com compostos de molibdênio

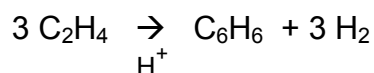
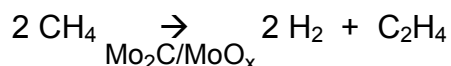
suportados em ZSM-5 e não-suportados ( $\text{Mo}^0$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{MoC}_{1-x}$ ) a 973 K, e observaram que os óxidos  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_3$  não-suportados reagem com o metano gerando  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e traços de etileno e etano. Com o Mo metálico o processo dominante era a decomposição do metano produzindo carbono,  $\text{H}_2$  e uma quantidade pequena de etano. Entretanto, embora esses compostos fossem capazes de ativar o metano, nenhum deles sozinho era capaz de produzir  $\text{C}_2$  suficiente para a conversão a benzeno, sendo rapidamente desativados por deposição de carbono (SOLYMOSI *et al.*, 1997).

Os óxidos de Mo quando misturados à ZSM-5, de início apresentavam comportamento similar aos óxidos não-suportados mas, após um tempo de indução, eram observadas mudanças na distribuição de produtos com a formação predominante de eteno, etano e benzeno. Quando preparados por impregnação, a seletividade a benzeno atingia valores próximos a 80%. Análises de XPS dos catalisadores usados revelaram a presença de  $\text{Mo}_2\text{C}$ , que foi sugerido pelos autores como espécie ativa (SOLYMOSI *et al.*, 1997).

Na avaliação dos carbetos de Mo, tanto o  $\text{Mo}_2\text{C}$  (obtido por carburação do  $\text{MoO}_3$  com mistura de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ), quanto o  $\text{MoC}_{(1-x)}$  (obtido por carburação do  $\text{Mo}_2\text{N}$ ), foram mais ativos que os óxidos, entretanto o processo dominante era ainda a decomposição do metano gerando  $\text{H}_2$ , C e pequena quantidade de etano, também rapidamente desativados devido ao excesso de carbono depositado. Nas amostras de  $\text{Mo}_2\text{C}$  suportado em ZSM-5, o comportamento foi similar ao observado no caso do  $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ . Entretanto, nesse caso não foi detectada a formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , mesmo no início da reação. Este fato confirmava que a espécie ativa responsável pela quebra da ligação C-H e formação do eteno a partir do metano era realmente o  $\text{Mo}_2\text{C}$ , e que as reações seguintes de oligomerização e aromatização ocorriam nos sítios ácidos do suporte ZSM-5 (SOLYMOSI *et al.*, 1997; SOLYMOSI, SZÖKE, CSERÉNYI, 1996).

SCHUURMAN, MIRODATOS (1997) realizaram alguns ensaios de cinética transiente com esse sistema, com o objetivo de investigar a natureza da ativação do metano. Os autores sugerem, que diferentes tipos de sítios ativos possam estar envolvidos no processo de aromatização: (i) os sítios ácidos na zeólita promovendo

a ativação heterolítica do metano; (ii) as fases de Mo (externa e/ou interna) responsáveis pela dimerização do metano a etileno; (iii) e novamente os sítios ácidos dentro da matriz zeolítica, na aromatização do etileno a benzeno. As principais etapas do processo de aromatização, de acordo com os autores, seriam as seguintes:



BORRY III *et al.* (1999), pesquisadores do grupo chefiado por E. Iglesia, observaram que as espécies  $\text{MoO}_3$  migram para o interior dos canais da zeólita e trocam com os grupos OH (sítios ácidos de Brønsted) para formar os dímeros  $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$  ancorados em dois sítios catiônicos de troca e água, quando a mistura física  $\text{MoO}_3$  e a zeólita HZSM-5 é aquecida sob ar seco. Os autores propuseram a existência das espécies ditetraédricas  $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$  a partir da estequiometria de troca de um grupo  $\text{H}^+$  para cada átomo de Mo e o requisito de neutralidade de carga durante a troca. Esses resultados confirmam a natureza altamente dispersa e não reduzida dos precursores do catalisador. DING *et al.* (2001), também do mesmo grupo, observaram que no início da reação com o metano, durante o período de indução, a redução e carburação das espécies de  $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$  levam à formação de “clusters”  $\text{MoC}_x$  (0,6-1 nm de diâmetro) e a concomitante regeneração dos grupos OH de ligação (sítios ácidos de Brønsted), inicialmente trocados pelos dímeros Mo oxo durante a síntese do catalisador. Dessa forma, as espécies  $\text{MoO}_x$  inicialmente trocadas, mas cataliticamente inativas são convertidas nas duas espécies ativas necessárias para a conversão do metano:  $\text{MoC}_x$  para ativação da ligação C – H e formação  $\text{C}_2$  e os sítios ácidos de Brønsted para formação de aromáticos a partir de  $\text{C}_2$ . A interação e a troca das espécies de Mo e os sítios ácidos de Brønsted foi recentemente conformado pela técnica de RMN de  $^1\text{H}$  por MA, D *et al.* (2000a).

Considerando o que foi discutido sobre sítios ativos (ou fases ativas) e mecanismos da reação de aromatização de metano sobre Mo/HZSM-5, pode-se verificar a existência de alguns pontos em comum entre os vários autores.

1. O catalisador utilizado apresenta um caráter bifuncional;
2. Tanto os sítios ácidos livres na superfície da zeólita, como as espécies de Mo carbídico e/ou parcialmente reduzidas têm papel importante no desempenho desse catalisador;
3. Embora, existam algumas dúvidas sobre o mecanismo da reação, é geralmente aceito que o etileno é o intermediário da reação, que é transformado em benzeno e naftaleno e depósitos carbonosos.

### 2.1.3 A FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS CARBONOSOS E SEU PAPEL NA ESTABILIDADE DA REAÇÃO

A formação de depósitos carbonosos é o maior problema observado no sistema catalítico Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5 na reação de aromatização do metano, e responsável pela desativação do catalisador.

#### 2.1.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS CARBONOSOS

Algumas técnicas foram utilizadas na caracterização dos depósitos carbonosos de catalisadores usados. WECKHUYSSEN, ROSYNEK, LUNSFORD (1998) caracterizaram o carbono de superfície por técnicas de XPS na região de C1s. Foram identificados três tipos diferentes de carbono de superfície. São elas: (i) espécie A (284,6 eV) de carbono grafítico localizada principalmente no sistema de canais da zeólita; (ii) espécie B (282,7 eV) de carbono carbídico do Mo<sub>2</sub>C, localizada na superfície externa da zeólita; e (iii) espécie C (283,2 eV) de carbono tipo sp deficiente em hidrogênio, localizada também, na superfície externa da zeólita. De acordo com a opinião dos autores, a espécie C, de carbono tipo sp, vai recobrando gradualmente a superfície da zeólita e a fase Mo<sub>2</sub>C durante a ativação do metano, e é responsável pela desativação do catalisador Mo/HZSM-5 durante a reação.

JIANG *et al.* (1999) caracterizaram por RMN <sup>13</sup>C, as espécies carbonosas formadas na reação de aromatização de metano sobre HZSM-5 e Mo/HZSM-5 a 973 K por 6 horas. Os autores observaram uma banda larga com deslocamento

químico de 10 - 40 ppm em ambos os catalisadores, que atribuíram a depósitos carbonosos formados sobre os sítios ácidos da zeólita. Observaram também, uma banda adicional em 130 ppm, apenas no Mo/HZSM-5, relacionadas às espécies de Mo, provavelmente de espécies carbonosas no Mo<sub>2</sub>C e as espécies carbonosas amorfas associadas às espécies de Mo parcialmente reduzidas. A desativação seria, de acordo com os autores, devido ao recobrimento dos sítios por estes depósitos carbonosos.

DEROUANE-ABD HAMID *et al.* (2000) utilizaram técnicas termogravimétricas no estudo da natureza e na quantificação dos depósitos carbonosos presentes nos catalisadores desativados tendo efetuado as observações listadas na TAB. 2.10.

Com esses resultados os autores verificaram a presença de dois tipos de espécies carbonosas, em quantidades equivalentes, nos catalisadores desativados. A remoção oxidativa desses depósitos carbonosos, que os autores denominaram de coque de baixa temperatura (LT) e de coque de alta temperatura (HT) ocorreu na faixa de temperatura de 803-873 K e de 873-1003 K, respectivamente. O coque de alta temperatura seria, segundo os autores, de natureza gráfica, baseado no trabalho de LEE, OYAMA, BOUDART (1987) de obtenção de carbetos mássicos, que afirma que na carburação do MoO<sub>3</sub> utilizando metano puro é esperada, pela termodinâmica, a formação de carbono gráfico. E propõem, que a desativação do Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5 na reação estudada, seria devida a essa deposição de carbono gráfico.

**TAB. 2.10 Dados Termogravimétricos Obtidos com o Catalisador Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5 Desativado.**

| Faixa de temperatura (K) | Máximo do pico (K) | % em peso | Designação                      |
|--------------------------|--------------------|-----------|---------------------------------|
| 303-523                  | 373                | -1,5      | perda de água                   |
| 733-803                  | 783                | +0,3      | oxidação do carbetto de Mo      |
| 803-873                  | 843                | -1,4      | queima de coque LT <sup>1</sup> |
| 873-1003                 | 893                | -1,5      | queima de coque HT <sup>2</sup> |
| 1013-1173                | 1123               | -4,1      | sublimação do óxido de Mo       |

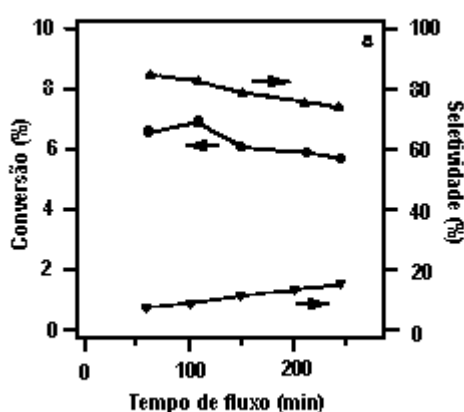
<sup>1</sup>coque LT (baixa temperatura)

<sup>2</sup>coque HT (alta temperatura)

DEROUANE-ABD HAMID *et al.*, 2000

A zeólita ZSM-5 desempenha, também, um papel importante na formação de coque nesse sistema, devido às suas propriedades ácidas e de seletividade de forma. OHNISHI *et al.* (1999) reportaram em seu trabalho, que além de benzeno, tolueno e naftaleno, foi detectada a presença de traços de poliaromáticos, na sua maioria com forma de conjugação linear (antraceno, tetraceno etc.) nos produtos líquidos coletados. Esses poliaromáticos possuem dimensões compatíveis com os canais da ZSM-5, e podem ser vistos, de acordo com os autores, como precursores dos depósitos carbonosos, atribuídos por WECKHUYSEN, ROSYNEK, LUNSFORD (1998) como de espécies A, localizados principalmente nos canais da zeólita.

A hipótese da desativação do catalisador ser devida, principalmente, à formação de coque originário de poliaromáticos, parece ser a mais razoável. Ainda mais se for levado em consideração a variação na distribuição de produtos ao longo da reação, FIG. 2.12 (ZHANG, J.-Z, LONG, HOWE, 1998) (a formação de coque não foi considerada nos produtos de reação). Pode-se observar que à medida que o catalisador vai diminuindo sua atividade, a seletividade a benzeno também diminui, aumentando a seletividade a etileno (intermediário da reação). De onde se pode concluir, que a etapa de ativação do metano e formação de etileno, aceita pela maioria dos autores como promovida pelas espécies de Mo, é bem menos afetada pela formação de coque que a etapa de aromatização do etileno, promovida pelos sítios ácidos da zeólita.



**FIG. 2.12 Conversão do Metano e Seletividade a Benzeno e Etileno para a Reação do Etano sobre 4%Mo/HZSM-5 a 973 K e Velocidade Espacial=1500 h<sup>-1</sup>**

● conversão, ▲ seletividade a benzeno e ▼ seletividade a etileno  
(ZHANG, J.-Z, LONG, HOWE, 1998).

### 2.1.3.2 MODIFICAÇÕES NO SISTEMA VISANDO A REDUÇÃO DE DEPÓSITOS CARBONOSOS

Alguns trabalhos tendo como objetivo a redução de depósitos carbonosos nesse sistema foram publicados na literatura. Esses trabalhos podem ser divididos em três linhas principais:

- (a) Modificações no sistema catalítico;
- (b) Modificações na corrente gasosa;
- (c) Modificações no processo.

#### 2.1.3.2.1 MODIFICAÇÕES NO SISTEMA CATALÍTICO

Dentre as modificações efetuadas no sistema catalítico visando à redução de depósitos carbonosos, pode ser citada a utilização de uma segunda espécie metálica no catalisador de Mo/HZSM-5 como promotor, fornecendo alguns resultados interessantes, já apresentados anteriormente nesta revisão (item 2.1.1.4).

Uma outra modificação efetiva na melhora da atividade e aumento da estabilidade do catalisador Mo/HZSM-5 é o ajuste da concentração de sítios de Brønsted e sua distribuição na superfície externa e interna da zeólita de partida. Recentemente, foi reportado na literatura que o tratamento da zeólita de partida por desaluminização por vapor (LU *et al.*, 2001; MA, D. *et al.*, 2002b), desaluminização por soluções ácidas (SHU, OHNISHI, ICHIKAWA, 2002a) ou silanização (DING, MEITZNER, IGLESIA, 2002) com moléculas grandes contendo Si possam reduzir a taxa de formação de coque e melhorar a vida útil do catalisador de Mo/HZSM-5 e Mo/HMCM-22.

Lu e colaboradores (LU *et al.*, 2001; MA, D. *et al.*, 2002b) obtiveram melhoras significativas no sistema Mo/HZSM-5 com a desaluminização da zeólita de partida por tratamento por vapor d'água por 6 horas à temperatura de 773-823 K. O tratamento com vapor removeu parte do Al tetraédrico da rede cristalina da zeólita (verificado por RMN de  $^{27}\text{Al}$ ), e com isso a redução da quantidade de sítios ácidos de

Brønsted (verificado por RMN de  $^1\text{H}$  e TPD de  $\text{NH}_3$ ). A reação sobre o catalisador Mo/HZSM-5 com a zeólita de partida tratada teve rendimento em benzeno aumentado de 32%, enquanto a seletividade a coque reduziu de 20 para 8%, comparado com o catalisador a partir da zeólita não tratada e sob condições similares de reação. Os autores concluíram que a desaluminização adequada da zeólita de partida beneficia a formação de aromáticos, reduz a formação de coque e como consequência promove a estabilidade do catalisador.

SHU, OHNISHI, ICHIKAWA (2002a) relataram o tratamento da zeólita HMCM-22 de partida com solução aquosa ácida de  $\text{HNO}_3$  (6M) por 10 horas a 373 K. A desaluminização resultou na supressão de sítios ácidos, particularmente, os de Brønsted devido a remoção de Al tetraédrico da rede, enquanto que a estrutura microporosa da zeólita permaneceu como tal. O catalisador Mo/HMCM-22 com a zeólita desaluminizada exibiu um melhor desempenho na reação de desidroaromatização do metano, com maior seletividade a benzeno e menor a coque, em comparação com o mesmo catalisador suportado na zeólita sem tratamento.

Esses fatos indicam que diferente do sugerido anteriormente, apenas uma pequena quantidade de sítios ácidos de Brønsted são necessários para que o catalisador Mo/HZSM-5 seja eficiente e efetivo na reação de desidroaromatização do metano (MA, D. *et al.*, 2002b).

Um outro enfoque à redução de sítios ácidos de Brønsted foi dado por DING, MEITZNER, IGLESIA (2002). Esses autores observaram que os sítios ácidos na superfície externa da zeólita são facilmente acessados por reagentes e não protegidos contra reações laterais pela seletividade de tamanho e forma dos canais da zeólita. Diante desse fato, propuseram a adsorção de moléculas grandes de organossilanos aos sítios ácidos, que com a calcinação decompõem e espécies de  $\text{SiO}_x$  tomam o lugar das hidroxilas externas, gerando uma zeólita sem hidroxilas ácidas na superfície. O suporte 4% $\text{SiO}_2$ /HZSM-5, assim preparado, tem redução de 24% dos grupos hidroxila iniciais e pequena redução da área microporosa. No preparo do catalisador, os sítios ácidos, o  $\text{MoO}_x$  precursor e as espécies ativas de  $\text{MoC}_x$  formadas com a reação com o metano tendem a ficar distribuídos nos canais

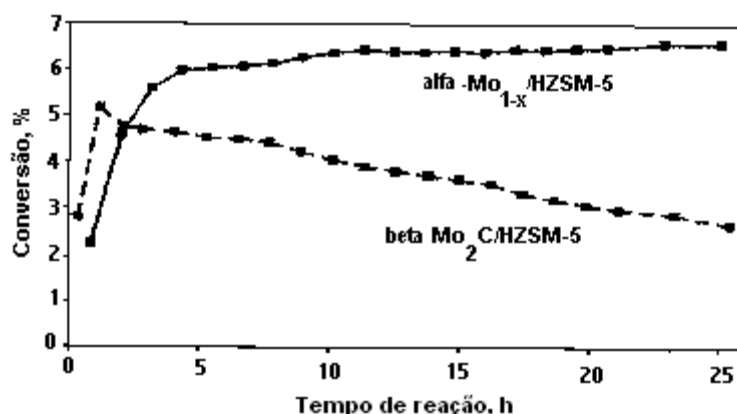
da zeólita onde as restrições espaciais inibem o crescimento bimolecular de cadeia. Como resultado, essas amostras apresentam maior seletividade a aromáticos leves e taxas de desativação mais baixas que os catalisadores preparados com HZSM-5 não modificada.

É conhecido, que tanto a interação das espécies de Mo com os sítios ácidos de Brønsted, como a migração das espécies de Mo para o interior dos canais da zeólita, dependem fortemente do número de sítios ácidos de Brønsted. Dessa forma, o efeito da pré-desaluminização da zeólita de partida pode inibir a migração das espécies de Mo para o interior dos canais e a interação com os sítios de Brønsted. Baseado nesse fato, WANG, H. *et al.* (2003a), WANG, H. *et al.*, (2003b) optaram por tratar o catalisador Mo/HZSM-5 com vapor após as etapas de impregnação de Mo e calcinação do catalisador. De acordo com os autores, o pós-tratamento com vapor resulta em maior migração do Mo para o interior dos canais (confirmado por análises de FRX e XPS) e redução dos sítios ácidos livres (confirmado por RMN de  $^1\text{H}$ ). Como resultado o catalisador 6Mo/HZSM-5 tratado por vapor por 30 minutos a 813 K apresentou rendimentos a aromáticos 50% superior ao catalisador não tratado e maior vida útil na reação de desidroaromatização do metano. Entretanto, o tratamento com vapor por tempos maiores pode levar à formação de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , prejudicial à reação.

A modificação da distribuição de tamanho de poros foi estudada por SU *et al.* (2003) como forma de superar as limitações de difusão de massa causadas pela diferença em tamanho molecular entre reagente (metano) e produtos (particularmente benzeno e naftaleno). Foi conduzido, pelos autores, o tratamento da zeólita ZSM-5 de partida com solução alcalina de NaOH para a criação de uma nova porosidade e estrutura de canais com a coexistência de microporos (inerente da zeólita) e mesoporos (evidenciado por adsorção de  $\text{N}_2$ ). O tratamento alcalino promove a dissolução da rede pelas ligações Si-O-Si, e como as ligações Si-O-Al são inertes nessas condições, a concentração de sítios e a força ácida são preservadas (evidenciado por RMN de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^1\text{H}$ ). O catalisador 6%Mo/HZSM-5 preparado a partir da zeólita tratada apresentou melhoras significativas no seu desempenho na reação de aromatização do metano. A seletividade a coque decresceu de 33 a 13% e o rendimento a aromáticos aumentou de 1,7 a 9,3% após

720 minutos de reação a 1003 K em comparação com o catalisador convencional 6%Mo/HZSM-5 nas mesmas condições. Esses resultados demonstram que o tratamento alcalino é também um modo efetivo na promoção da atividade e estabilidade do catalisador Mo/HZSM-5 no processo de desidroaromatização do metano.

Por fim uma linha que apresentou resultados bastante promissores, mas parece ter sido descontinuada, foi seguida por BOUCHY *et al.* (2000). Esses autores desenvolveram um método de obtenção de uma outra fase cristalina de carbeto de molibdênio, a forma metaestável  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ , e compararam o desempenho catalítico da HZSM-5 modificada tanto pelo  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  (clássico nesse sistema) como pelo  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  preparado por esse processo (FIG. 2.13).



**FIG. 2.13 Atividade vs. tempo de reação para os catalisadores  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$  e  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{HZSM-5}$  utilizados na aromatização do metano (973 K e pressão atmosférica) (BOUCHY *et al.*, 2000).**

O sistema  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{HZSM-5}$  apresentou resultados superiores: melhor atividade, melhor seletividade a benzeno e principalmente, melhor estabilidade em função do tempo de reação.

A utilização do  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  na reação de aromatização do metano foi reportada anteriormente por SOLYMOSI *et al.* (1997) em comparação com o  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , em que ambos os catalisadores foram capazes de decompor o metano gerando hidrogênio,

carbono e pequena quantidade de etano, desativando-se rapidamente. Entretanto, não foi observada a formação de aromáticos devido à ausência de sítios ácidos. Esse estudo foi conduzido utilizando esses catalisadores, apenas sob a forma mássica, pois o processo de obtenção do  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  conhecido até então, baseava-se na carburação do nitreto de molibdênio ( $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ) preparado por reação entre o  $\text{MoO}_3$  e amônia. Esse processo não é muito indicado na presença da zeólita, pois a exposição da zeólita à amônia a altas temperaturas pode resultar em danos à sua estrutura cristalina.

No processo desenvolvido por BOUCHY *et al.* (2000) para obtenção do  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  (mássico), antes da etapa de carburação, o  $\text{MoO}_3$  passa por uma etapa de “pré-ativação” sob fluxo de  $\text{H}_2$  ou de mistura  $\text{H}_2/\text{n-butano}$  na temperatura de 623 K por 24 h. Nessa etapa ocorre a formação de um “bronze de molibdênio” ( $\text{MoO}_x\text{H}_y$ ), no caso do tratamento com  $\text{H}_2$ , ou um oxicarbeto de molibdênio ( $\text{MoO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ ) com  $\text{H}_2/\text{n-butano}$ , em que ambos possuem estrutura fcc (cúbica de face centrada). A carburação de cada uma dessas fases sob fluxo de  $\text{CH}_4$  na temperatura de 983 K leva à formação do  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ , também de estrutura fcc. No caso da carburação direta do  $\text{MoO}_3$  com  $\text{CH}_4$ , sem a etapa de “pré ativação”, há a formação da fase  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , de estrutura hcp (hexagonal empacotada).

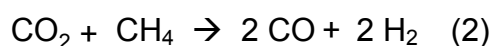
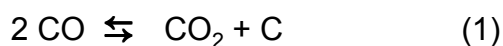
Entretanto, o  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  suportado em HZSM-5 não pode ser obtido por essa rota utilizando  $\text{H}_2$  puro na pré-ativação, pois há a formação de  $\text{MoO}_2$ , que ao ser carburado passa à fase  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  (hcp). Os autores acreditam, que a formação do  $\text{MoO}_2$  e não do oxihidreto (bronze), deva ser devido a uma maior dispersão do precursor ( $\text{MoO}_3$ ) sobre a zeólita, reduzindo o tamanho de partícula e alterando suas condições de redutibilidade. Para que a fase  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{HZSM-5}$  seja formada, há a necessidade da estabilização do carbono na estrutura, levando à formação do oxicarbeto de estrutura fcc, por tratamento sob fluxo da mistura  $\text{H}_2/\text{n-butano}$  a 623 K por 24 h, que ao ser carburado com  $\text{CH}_4$  puro leva à formação do  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{HZSM-5}$  (fcc).

Na investigação conduzida por Bouchy e colaboradores (DEROUANE-ABD HAMID *et al.*, 2000; BOUCHY *et al.*, 2000) foi observado inicialmente, que os dois catalisadores pareciam ter comportamento similar, com valores de conversão de

metano e seletividades a aromáticos e C<sub>2</sub> próximas nos dois sistemas. Entretanto, com o curso da reação, as seletividades mantiveram-se constantes para o α-MoC<sub>1-x</sub>, enquanto que, decrescia a seletividade a aromáticos e crescia em relação a C<sub>2</sub>, para o β-Mo<sub>2</sub>C como catalisador. Um outro fato importante refere-se à razão entre as taxas de formação benzeno/naftaleno de cerca de 2 e 4,5 para os catalisadores β-Mo<sub>2</sub>C e α-MoC<sub>1-x</sub>, respectivamente. O catalisador α-MoC<sub>1-x</sub> não só é mais estável como também mais seletivo na produção de benzeno a partir de metano. Essas duas observações parecem, de acordo com os autores, estar relacionadas entre si, pois a formação de produtos poliaromáticos pode ser considerada como uma das etapas de formação de depósitos carbonosos (coque).

#### 2.1.3.2.2 MODIFICAÇÕES NA CORRENTE GASOSA

A utilização de aditivos em mistura com a corrente de metano tem despertado bastante interesse em diversos grupos de pesquisa. Ichikawa e colaboradores (ONISHI *et al.*, 1999; LIU, S. *et al.*, 1998; SHU, Y., ICHIKAWA, 2001; WANG, L., OHNISHI, ICHIKAWA, 1999; SHU, Y., OHNISHI, ICHIKAWA, 2002b) avaliaram a adição de pequenas quantidades (< 3%) de CO e/ou CO<sub>2</sub> à alimentação de metano visando uma melhor estabilidade do catalisador. Foi sugerido, que a presença de CO levaria à formação de quantidades diminutas de CO<sub>2</sub> e C, pela reação de Boudouart (Reação 1). O carbono assim formado é então hidrogenado à espécie CH<sub>x</sub>, ativa na formação de aromáticos. O CO<sub>2</sub>, por sua vez, é convertido em duas moléculas de CO por processo de reforma (Reação 2) ou reage com as espécies carbonosas inertes (coque) regenerando o CO pela reação de Boudouart reversa (Reação 1), levando, dessa forma, a uma melhora na estabilidade do catalisador.



Os autores observaram também, um aumento da razão H/C do coque formado sobre o catalisador após a reação na presença de CO<sub>2</sub>, e sugerem que o CO<sub>2</sub> reaja com o coque antes de sua transformação em carbono grafítico bloqueando os canais microporosos da zeólita (SHU, Y., OHNISHI, ICHIKAWA, 2002b).

Esse efeito na estabilidade do catalisador devido à adição de CO e/ou CO<sub>2</sub> foi observado pelos autores para os catalisadores Mo/HZSM-5, Co-Mo/HZSM-5 e Fe-Mo/HZSM-5 (ONISHI *et al.*, 1999; LIU, S. *et al.*, 1998) e Re/HZSM-5 (SHU, Y., ICHIKAWA, 2001; WANG, L., OHNISHI, ICHIKAWA, 1999). Resultados similares foram obtidos por BAI *et al.* (2004) e BAI *et al.* (2003) para os catalisadores Mo/HMCM-22.

Embora, Ichikawa e colaboradores tenham proposto a interconversão  $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2$  (Reações 1 e 2), o comportamento de cada um dos compostos na reação de aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5 difere significativamente. TAN *et al.* (2003) e OSAWA *et al.* (2003) observaram efeitos benéficos da adição tanto de CO<sub>2</sub> como de CO na estabilidade do catalisador. Entretanto, esse efeito em função da adição de CO<sub>2</sub> é fortemente dependente da concentração do aditivo, o que não é observado em relação ao CO.

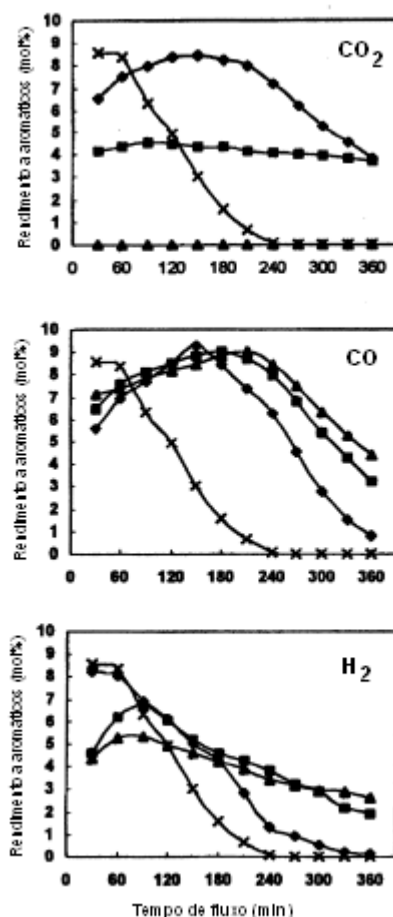
De acordo com os autores a utilização de CO<sub>2</sub> como aditivo assemelha-se ao comportamento do O<sub>2</sub> devido às propriedades oxidantes desses dois compostos. Em concentrações baixas a desativação do catalisador é reduzida por uma série de reações de oxidação e reforma do metano, levando à formação de CO e H<sub>2</sub>, que reduz a desativação do catalisador. Os autores propõem que o H<sub>2</sub> iniba a formação de coque impedindo a desidrogenação severa dos intermediários CH<sub>x</sub>. Em concentrações acima de 8,4% de O<sub>2</sub> ou de 18,6% de CO<sub>2</sub>, a formação do carbeto de molibdênio é inibida e a aromatização do metano não ocorre (TAN *et al.*, 2003).

LIU, Z., NUTT, IGLESIA (2002) observaram que a conversão total do metano não é afetada pela adição de CO<sub>2</sub>, exceto a altas pressões de CO<sub>2</sub> que leva à oxidação das espécies ativas MoC<sub>x</sub>. Entretanto, os intermediários CH<sub>x</sub>, formados na etapa de ativação, são de forma crescente “capturados” pelo CO<sub>2</sub>, formando CO ao invés de hidrocarbonetos à medida que a concentração de CO<sub>2</sub> aumenta. Em consequência, a taxa de formação de hidrocarbonetos decresce linearmente com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>, chegando a valores não detectáveis em razões CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 0,075 a 950 K. Esse valor da razão CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> é independente da

pressão de  $\text{CH}_4$  e cresce com a temperatura: de 0,075 a 0,143 na faixa de temperatura de 950 a 1033 K.

Quanto à adição de CO, existe uma controvérsia sobre o seu efeito como aditivo na reação de aromatização do metano. Conforme visto anteriormente, SHU, Y., OHNISHI, ICHIKAWA (2002b) sugerem que a melhora na aromatização do metano pela adição de CO seja devida à formação de pequenas quantidades de  $\text{CO}_2$ , formado pela reação de Boudouart, que remove as espécies de carbono inerte da superfície do Mo/HZSM-5 e regenera CO. WANG, L., OHNISHI, ICHIKAWA, (2000) sugerem que sejam as espécies ativas de oxigênio derivadas do CO a reagir com o carbono de superfície, que de outra forma seria transformado em coque inativo. Entretanto, os resultados apresentados por LIU, Z., NUTT, IGLESIA (2002) mostram que o CO como co-reagente não tem influência na taxa ou seletividade da reação de pirólise do metano, atuando como um gás inerte.

Embora não haja um consenso entre os autores sobre o efeito e o mecanismo de atuação do CO e  $\text{CO}_2$  como aditivos na reação de desidroaromatização do metano, na FIG. 2.14 são apresentados, de forma ilustrativa, os resultados obtidos por TAN *et al.* (2003) dessa reação na presença de  $\text{CO}_2$ , CO ou  $\text{H}_2$  conduzida sobre 2%Mo/HZSM-5 a 1043 K e pressão atmosférica.



**FIG. 2.14** Efeitos da co-Alimentação de Aditivos na Aromatização do Metano sobre 2%Mo/HZSM-5 a 1043 K: (x) metano puro, (♦) 5,3% de aditivo, (■) 12,8% de aditivo (▲) 18,6% de aditivo (TAN et al., 2003).

Alguns outros aditivos como O<sub>2</sub> (TAN *et al.*, 2002; YUAN *et al.*, 1999), NO (TAN *et al.*, 2002) e H<sub>2</sub>O (LIU, S., OHNISHI, ICHIKAWA, 2003) foram avaliados em mistura com a corrente gasosa de metano. Em baixas concentrações desses aditivos, por reações de oxidação e reforma do metano, foram obtidos resultados benéficos na redução da quantidade de coque formado sobre o catalisador e estabilidade do sistema. Entretanto, em quantidades maiores desses aditivos há formação de CO e CO<sub>2</sub> como principais produtos contendo carbono.

#### 2.1.3.2.2 MODIFICAÇÕES NO PROCESSO

Algumas modificações no processo foram também propostas com o objetivo de reduzir a formação de coque. HONDA, YOSHIDA, ZHANG (2003) propuseram um modo de troca periódica de fluxo  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  efetuada em períodos de 5 e 10 minutos capaz de proporcionar uma conversão e formação de benzeno mais estáveis, se comparado à alimentação contínua de metano. O fluxo de  $\text{H}_2$  é, nesse novo processo, o responsável pelo consumo do coque formado sobre o catalisador e conseqüente geração de metano. Em escala comercial esse processo poderia ser realizado, de acordo com os autores, em um sistema de leito fluidizado circulante em que o catalisador circula entre dois leitos que são alimentados por  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  que funcionam como conversor de metano e regenerador do catalisador, respectivamente.

A combinação do processo de acoplamento oxidativo do metano (OCM) com a desidroaromatização conduzida em uma única etapa foi proposta por LI, Y. *et al.* (2003) com o objetivo de alcançar melhor atividade e estabilidade na reação. Foi utilizado um catalisador típico do processo de OCM, o 20% $\text{SrO}$ -20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , localizado na camada superior do leito catalítico e o 6% $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  na camada inferior, na proporção 0,1/1,0 p/p, e uma pequena quantidade de oxigênio em mistura com o metano da alimentação,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  9,0/0,12. Os autores acreditam que a melhora em atividade e estabilidade do sistema catalítico seja devido à formação de  $\text{CO}_2$  na reação do metano sobre o catalisador de OCM, que reage, via reação de Boudouart reversa, com o coque formado na reação sobre o catalisador 6% $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ .

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

- Heptamolibdato de amônio >99% (Aldrich)
- Cloreto de Paládio 59% Pd (Acros)
- Hidróxido de amônio P.A. (Merck)
- Ácido Clorídrico P.A. (Merck)
- Hidrogênio de alta pureza (AGA)
- Hélio de alta pureza (AGA)
- Argônio (AGA)
- Nitrogênio de alta pureza (AGA)
- Metano pesquisa de alta pureza >99,99% (AGA)
- Ar sintético de alta pureza (AGA)
- Água destilada e deionizada

##### 3.1.1 AMOSTRAS DE ZEÓLITAS

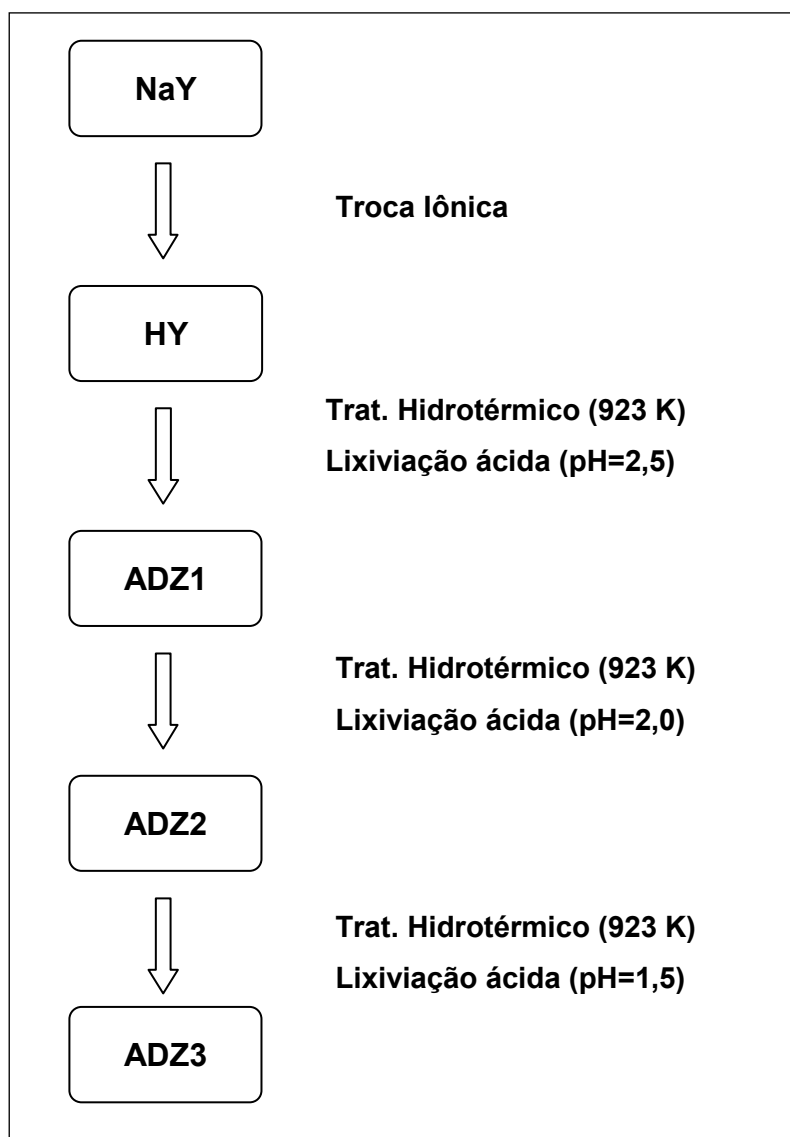
No preparo dos catalisadores foram utilizadas as seguintes amostras de zeólitas:

(i) Zeólita USY (PP-0698 CENPES-Petrobras);

(ii) Zeólitas Y desaluminizadas:

As zeólitas Y desaluminizadas são provenientes do trabalho experimental desenvolvido para a dissertação de mestrado de Eledir Vitor Sobrinho (SOBRINHO, 1993). Esse trabalho foi realizado a partir de uma amostra de zeólita comercial tipo Y, na forma sódica não desaluminizada, que passou por processo de troca iônica com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  16% (p/p) e posteriormente calcinação a 573 K, sendo, desta forma, obtida a zeólita aqui denominada HY.

Após a troca iônica, foram realizados tratamentos combinados (tratamentos hidrotérmicos seguidos de lixiviação ácida, em série) de acordo com o esquema apresentado na FIG. 3.1 e procedimentos transcritos a seguir.



**FIG. 3.1 Esquema global dos tratamentos realizados na preparação das amostras de zeólitas desaluminizadas (SOBRINHO, 1993).**

#### Troca iônica

O processo de troca iônica foi realizado através de adição contínua de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  16% (p/p), a 333 K, sobre uma torta de NaY. A razão  $\text{NH}_4^+/\text{Na}$  foi de 10 a

fim de garantir a eficiência da troca. A torta resultante foi lavada com água deionizada a 333 K e igual volume da solução de troca.

#### Tratamento Hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico das amostras foi realizado em um calcinador cilíndrico rotativo, com injeção de vapor d'água superaquecido nas seguintes condições:

Massa de zeólita; 3,0 kg

Tempo: 90 minutos

Vapor de água superaquecido: 473 K

Pressão atmosférica

Temperatura: 923 K

#### Lixiviação Ácida

As lixiviações ácidas foram realizadas em batelada, em que uma suspensão com 15% de sólidos foi tratada com solução de ácido sulfúrico de concentração conhecida, a 343 K por 30 minutos. A quantidade de ácido foi controlada pelo pH, de forma que não houvesse ataque à rede cristalina, verificado através de análise de difração de raios-x.

#### Retirada de Sódio

Após os tratamentos, os teores de sódio das amostras foram reduzidos a valores inferiores a 0,1% (% Na<sub>2</sub>O) com NH<sub>4</sub>Cl por trocas iônicas, intercaladas com calcinação em mufla a 573 K, quando necessário.

A seguir, na TAB. 3.1 são apresentados os resultados de composição global obtida por Fluorescência de Raios X (FRX) e por ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si (RMN <sup>29</sup>Si) das amostras de zeólitas utilizadas neste trabalho.

**TAB. 3.1 Composição das amostras de zeólita.**

| Amostra | FRX                 |                    |                                  |                                                           |                         | RMN <sup>29</sup> Si  |
|---------|---------------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|         | % Na <sub>2</sub> O | % SiO <sub>2</sub> | % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(SAR) | Si/Al <sub>global</sub> | Si/Al <sub>rede</sub> |
| NaY*    | 12,8                | 66,7               | 20,1                             | 5,6                                                       | 2,8                     | 2,7                   |
| USY     | 4,2                 | 74,3               | 21,5                             | 5,8                                                       | 2,9                     | ---                   |
| ADZ1    | 0,05                | 81,7               | 18,2                             | 7,6                                                       | 3,8                     | 5,6                   |
| ADZ2    | 0,07                | 92,8               | 7,0                              | 22,5                                                      | 11,2                    | 16,2                  |
| ADZ3    | 0,04                | 96,3               | 2,9                              | 56,5                                                      | 27,8                    | 33,4                  |

\* Amostra não utilizada neste trabalho  
SOBRINHO, 1993

## 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.2.1 PREPARO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados inicialmente, sob a forma de óxido de Mo, Pd ou de Pd-Mo e posteriormente reduzidos/carburados para formação dos carbetos e/ou óxidos correspondentes.

Os catalisadores contendo molibdênio foram preparados por impregnação ao ponto úmido da amostra de zeólita, empregando como sal precursor o heptamolibdato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O em solução aquosa, em dois valores de pH: pH = 5,0 - 6,0 (natural) e pH = 10 (ajustado com solução de NH<sub>4</sub>OH), e em diferentes teores de Mo (1,0; 2,0; 5,0 e 7,5%). O valor de pH = 10 foi utilizado por fornecer uma dissolução mais fácil do sal precursor.

Os catalisadores contendo paládio foram preparados também, por impregnação ao ponto úmido da amostra de zeólita pura ou posteriormente à introdução do Mo.

O teor de paládio no catalisador foi de 1%. Foi empregado como sal precursor de paládio o cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ). Para a solubilização do cloreto de paládio em água, este foi primeiramente dissolvido em ácido clorídrico concentrado a uma razão 1:30 (p/v), aquecido sob agitação e deixado evaporar até quase securo, seguido de uma segunda solubilização com ácido clorídrico concentrado a uma razão 1:9 (p/v), novamente aquecido sob agitação e deixado evaporar até quase securo e seguido de uma terceira solubilização com água deionizada a uma razão 1:60 (p/v), novamente aquecido sob agitação e deixado evaporar até quase securo. Por fim, a amostra do sal assim tratada foi solubilizada no volume de água deionizada desejado para a impregnação.

Após a impregnação, as amostras de catalisador foram secas a 383 K por 12 horas, e em seguida calcinadas a 773 K por 4 horas, ao ar, a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ K min}^{-1}$ . As amostras foram desagregadas em gral de ágata e passadas por peneira de 48 malhas.

### 3.2.2 CODIFICAÇÃO DOS CATALISADORES

Na TAB. 3.2 estão listados os diversos catalisadores preparados e que foram empregados neste trabalho. Genericamente, os catalisadores receberam codificação do tipo **xPdyMo/suporte(pH)**, onde x e y referem-se aos teores percentuais em peso de Mo e Pd respectivamente e (pH) ao pH de preparo.

**TAB. 3.2 Código dos Catalisadores.**

| Catalisador*     |
|------------------|
| 1Mo/USY(5)       |
| 2Mo/USY(5)       |
| 5Mo/USY(5)       |
| 7,5Mo/USY(5)     |
| -----            |
| 1Mo/USY(10)      |
| 2Mo/USY(10)      |
| 5Mo/USY(10)      |
| 7,5Mo/USY(10)    |
| -----            |
| 1Pd/USY(10)      |
| 1Pd2Mo/USY(10)   |
| -----            |
| 2Mo/ADZ1(10)     |
| 2Mo/ADZ2(10)     |
| 2Mo/ADZ3(10)     |
| -----            |
| 1Pd2Mo /ADZ1(10) |
| 1Pd2Mo /ADZ2(10) |
| 1Pd2Mo /ADZ3(10) |

\*Os teores informados são os nominais.

### 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 3.2.3.1 ANÁLISE TEXTURAL

As áreas específicas e o volume de poros foram medidos por adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K, em uma aparelhagem da MICROMERITICS, mod. ASAP2400. As áreas específicas foram calculadas através do método BET, o volume de microporos através do método t-plot combinado com a equação de HARKINS & JURA e o volume de mesoporos através do método BJH. As amostras foram pré-tratadas a 573 K sob vácuo, por 3 horas.

### 3.2.3.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AA)

Esta técnica foi utilizada na quantificação do teor de molibdênio dos catalisadores da primeira etapa deste trabalho. Foi utilizado nas medidas um equipamento Perkin Elmer, mod. 3300.

### 3.2.3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A fluorescência de raios-x foi utilizada na determinação da composição dos catalisadores. Os metais pesquisados foram Mo, Pd, Al, Si e Na, sob a forma de seus óxidos, em base isenta de C e N. As análises foram realizadas em um equipamento RIGAKU, mod. RIX 3100 com tubo de Ródio.

### 3.2.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x foi utilizada com o objetivo de verificar as fases cristalinas presente nas amostras. Assim sendo, foi possível avaliar alterações na cristalinidade das zeólitas devido à incorporação de Mo no preparo dos catalisadores e verificar a presença de alguma fase cristalina de Mo, como indicativo de baixa dispersão do metal.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex, com a utilização da radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$  com um filtro de níquel e a aquisição de dados foi feita com o passo de  $0,05^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Para todas as amostras manteve-se um valor de  $20^\circ$  para o ângulo de  $2\theta$  inicial e de  $90^\circ$  para o final.

### 3.2.3.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o intuito de obter informações sobre modificações estruturais devido à introdução de Mo e sua interação com as hidroxilas do suporte. O emprego de piridina quimissorvida, como

molécula sonda, possibilitou a determinação e quantificação dos sítios ácidos (Brønsted e Lewis) dos catalisadores.

A análise foi realizada em um aparelho Nicolet modelo Magna IR 560, sendo as amostras analisadas sob a forma de pastilhas auto-suportadas e o espectro registrado na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O procedimento experimental consistiu em uma etapa de secagem a 773 K por 30 minutos sob vácuo, as amostras foram resfriadas a 298 K e registrado o primeiro espectro. Após este pré-tratamento as amostras foram submetidas a uma pressão de 10 Torr de piridina por 30 minutos, o excesso de piridina removido sob vácuo por 30 minutos e registrado o segundo espectro a 298 K. Uma etapa seguinte de dessorção foi efetuada a 423 K por 30 minutos, sob vácuo e registrado o espectro.

A concentração dos sítios ácidos foi calculada para cada um dos catalisadores utilizando a equação proposta por EMEIS, (1993):

$$C_B = 1,88 A_{Bi} R^2/W$$

$$C_L = 1,42 A_{Li} R^2/W$$

Onde:

$C_B$  e  $C_L$  são, respectivamente, as concentrações dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em ( $\text{mmol} \cdot \text{g cat}^{-1}$ );

$A_{Bi}$  e  $A_{Li}$  são os valores de Absorbância integradas das bandas de Brønsted ( $1545 \text{ cm}^{-1}$ ) e Lewis ( $1455 \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente, do espectro após a etapa de dessorção a 423 K;

R o raio da pastilha (cm);

W o peso da pastilha (mg).

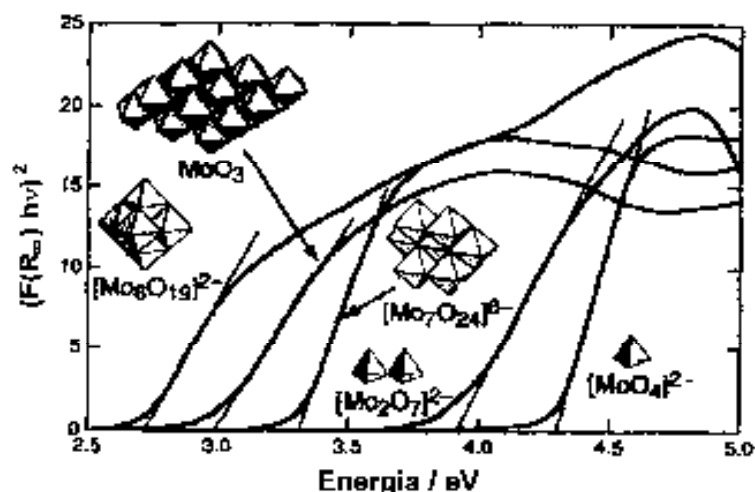
### 3.2.3.6 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL POR REFLETÂNCIA DIFUSA (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível foi empregada na caracterização das espécies de Mo presentes nos catalisadores. As análises foram realizadas em um espectrômetro VARIAN, modelo Cary 5, com acessório de refletância difusa *Harrick* de geometria *Praying Mantis*. Os espectros de refletância difusa foram obtidos para os comprimentos de onda de 200 a 400 nm e no seu processamento foi empregada a função de Schuster-Kubelka-Munk ( $F(R_\infty)$ ) tendo como referência a zeólita USY.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty}$$

onde  $R_\infty$  é a razão entre a intensidade de luz refletida pela amostra e pela referência.

O grau de condensação das espécies de Mo foi avaliado utilizando a metodologia proposta por WEBER (1995). Nesse trabalho, o autor a partir dos gráficos de  $[F(R_\infty) \cdot hv]^2$  vs  $hv$ , determina a posição das bordas de absorção, pela intercessão ao eixo de energia ( $hv$ ) da reta tangente ao ponto de inflexão da curva. Na FIG. 3.2 são apresentadas as bordas de absorção de alguns compostos padrão de molibdênio.



**FIG. 3.2 Bordas de Absorção de Compostos Padrão de Molibdênio (WEBER, 1995).**

### 3.2.3.7 CARBURAÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (TPC)

O estudo do comportamento das amostras sob a forma oxidada na etapa de carburação foi realizado com programação de temperatura, de acordo com metodologia desenvolvida por LEE, OYAMA, BOUDART (1987).

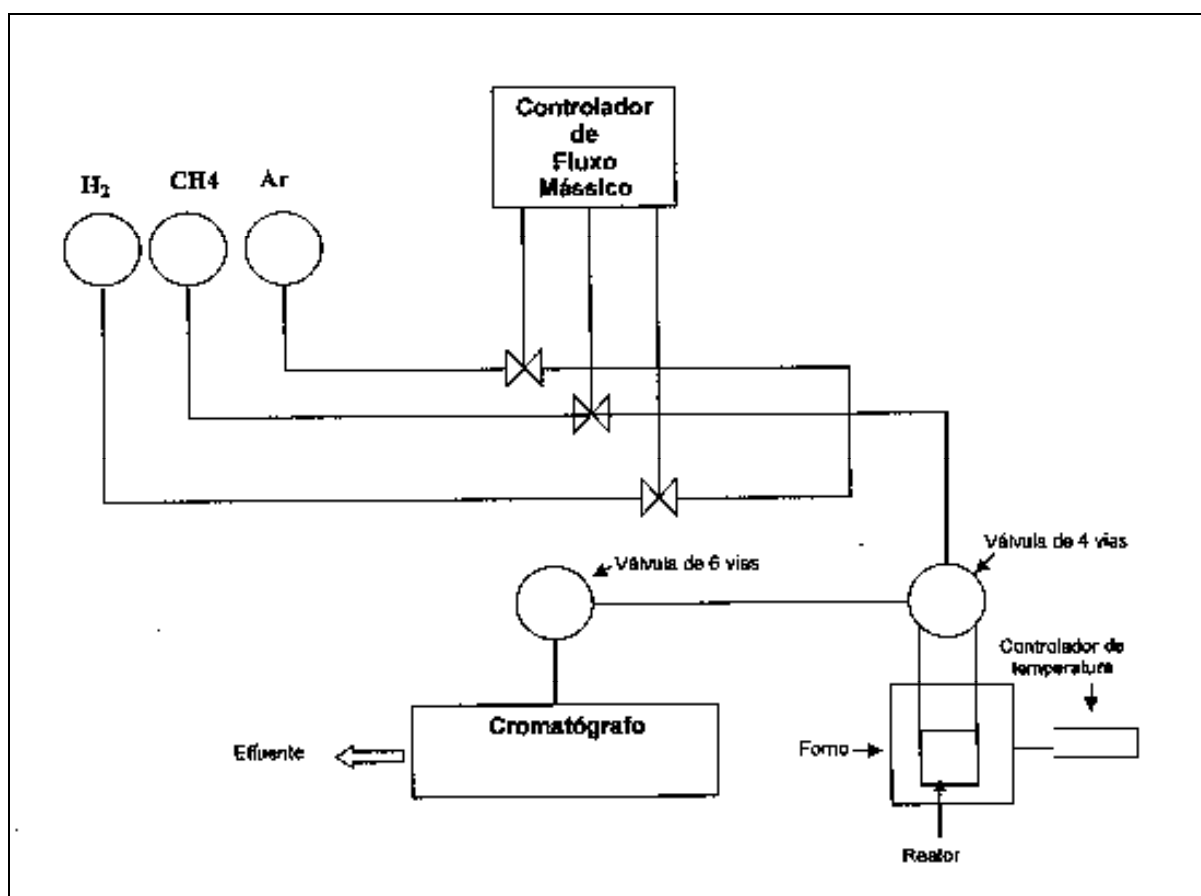
A unidade utilizada era constituída de um controlador de fluxo (MKS) com quatro canais, ligado aos diferentes gases, entrada e saída para conexão do microrreator de quartzo em U, localizado em um forno com abertura frontal ligado a um controlador/programador de temperatura (THERMA) e monitorado por um termopar. A unidade era conectada em linha com um espectrômetro de massas (MKS PPT040). As linhas conectando a saída do reator ao espectrômetro de massas foram mantidas a 353 K para evitar condensação de reagentes e produtos.

O experimento foi conduzido com 0,25 g de amostra, que inicialmente no reator passou por uma etapa de pré-tratamento sob fluxo de argônio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 60 minutos a 773 K, aquecida a uma taxa de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Após esse tratamento, a amostra foi deixada resfriar até temperatura ambiente, quando foi dado início à carburação, que consistiu em passar uma mistura 20%(v/v)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) pelo reator, enquanto que a temperatura era elevada linearmente desde a ambiente até a temperatura final de 1273 K. Durante o aquecimento, os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente no espectrômetro de massas, de modo a acompanhar a formação de  $\text{H}_2\text{O}$  (redução do óxido) e de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (carburação).

### 3.2.3.8 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores foram avaliados na reação de acoplamento não oxidativo do metano em sistema de fluxo. A unidade utilizada nos testes catalíticos constou de um controlador de fluxo com três canais ligado aos diferentes gases, entrada e saída para conexão do microrreator em U de leito fixo, confeccionado em quartzo, um termopar e um forno para aquecimento do reator ligado a um controlador/programador de temperatura. A unidade era conectada em linha com um cromatógrafo Shimadzu GC-17A, controlado por computador através do programa Class-GC10 e equipado com um detector de condutividade térmica (TCD)

para hidrogênio e um detector de ionização de chama (FID), para análise dos hidrocarbonetos efluentes do reator, duas colunas capilares, uma Supel-Q plot (SUPELCO), (30 m x 0,53 mm) e outra de peneira molecular 5A (30 m x 0,53 mm), e uma válvula de injeção automática (FIG. 3.3).



**FIG. 3.3 Esquema do teste catalítico utilizado na avaliação dos catalisadores na reação de desidroaromatização do metano.**

As amostras de catalisador foram colocadas no reator sobre lã de quartzo e pré-tratadas sob fluxo de argônio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 30 minutos a 773 K. Após resfriamento até temperatura ambiente, as amostras foram carburadas empregando metodologia de TPC anteriormente descrita, que consistiu em passar uma mistura 20%(v/v) $CH_4/H_2$  ( $67,5 \text{ mL min}^{-1}$ ) pelo reator, enquanto que a temperatura era elevada desde a ambiente até 973 K, a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ ,

mantendo-se nesta temperatura por 2 horas. O fluxo de hidrogênio era então fechado, permanecendo somente o fluxo de metano ( $13,5 \text{ mL min}^{-1}$ ) correspondendo a uma velocidade espacial de  $135 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{Mo}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . A reação foi conduzida a 973 K e pressão atmosférica, sendo o início da reação (primeira injeção) marcado após 10 min de fechado o fluxo de hidrogênio. A tubulação de saída do reator e a válvula de amostragem foram mantidas aquecidas a 453 K para evitar condensação dos produtos de reação. O acompanhamento da reação foi feito pelo CG em linha, com medidas a cada 80 minutos, sendo esta condição suficiente para a saída dos produtos pesados ( $\text{C}_{11+}$ ).

### 3.2.3.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

A natureza e a quantidade do coque depositado no catalisador usado foram avaliadas em um equipamento de termogravimetria da SHIMADZU, modelo TGA 50, sob fluxo de ar a uma vazão de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . O procedimento de análise consistiu em aquecer aproximadamente 20 mg de amostra a partir da temperatura ambiente até 1073 K a uma taxa de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho aqui apresentado está dividido em quatro partes distintas visando uma melhor clareza na discussão dos resultados. Em cada uma delas é discutida a influência dos diferentes parâmetros de síntese sobre as propriedades físicas, químicas e texturais dos catalisadores, bem como sobre as propriedades catalíticas na reação de desidroaromatização do metano. Na primeira é avaliado o pH de preparo dos catalisadores baseados no sistema Mo/USY e sua influência no tipo de espécies de Mo formadas. Nas demais partes são abordadas: a influência do teor de molibdênio no sistema Mo/USY; a influência da incorporação de paládio ao sistema Mo/USY; e a influência da razão sílica/alumina das zeólitas desaluminizadas no sistema Mo/ADZ e Pd-Mo/ADZ.

### 4.1 INFLUÊNCIA DO PH DE PREPARO DOS CATALISADORES BASEADOS NO SISTEMA MO/USY

Nesta primeira parte, embora os resultados sejam referentes a diferentes teores de Mo (1, 2, 5 e 7,5% p/p), não será discutida a influência do teor de Mo, mas apenas a comparação dos diferentes valores de pH (5 e 10) no preparo das amostras.

#### 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES NA FORMA ÓXIDO

##### 4.1.1.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

As modificações proporcionadas pela introdução de diferentes teores de molibdênio, em dois valores de pH (5 e 10), nos catalisadores baseados na zeólita USY foram acompanhadas através de medidas de área específica BET e de volume de poros. Os valores obtidos são apresentados na TAB. 4.1. Os valores de redução de área e de volume de poros foram calculados descontando-se a massa do óxido de molibdênio não porosa.

A partir dos resultados observa-se uma redução significativa tanto na área específica como na microporosidade em todas as amostras analisadas. Nas amostras preparadas em pH=10 a redução na área específica e no volume de microporos é mais intensa, mesmo considerando um erro experimental de aproximadamente 5%. Esta diferença pode estar associada a diferentes tipos de espécies de molibdênio formadas e/ou ao grau de agregação dessas espécies.

**TAB. 4.1 Área específica e volume de poros das amostras  
Mo/USY na forma óxido.**

| <b>Amostra</b> | <b>Área BET<br/>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Redução<br/>de Área<br/>BET</b> | <b>Volume de<br/>Microporos<br/>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Redução<br/>de Vol.<br/>Micro.</b> |
|----------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| USY            | 722                                                | ---                                  | 0,3318                                                              | ---                                     |
| pH 5           |                                                    |                                      |                                                                     |                                         |
| 1Mo/USY(5)     | 453                                                | 36,4                                 | 0,2066                                                              | 36,8                                    |
| 2Mo/USY(5)     | 435                                                | 37,9                                 | 0,1999                                                              | 37,9                                    |
| 5Mo/USY(5)     | 447                                                | 33,1                                 | 0,2035                                                              | 33,7                                    |
| 7,5Mo/USY(5)   | 282                                                | 56,0                                 | 0,1272                                                              | 56,8                                    |
| pH 10          |                                                    |                                      |                                                                     |                                         |
| 1Mo/USY(10)    | 435                                                | 38,9                                 | 0,1984                                                              | 39,3                                    |
| 2Mo/USY(10)    | 405                                                | 42,1                                 | 0,1846                                                              | 42,6                                    |
| 5Mo/USY(10)    | 358                                                | 43,8                                 | 0,1627                                                              | 47,0                                    |
| 7,5Mo/USY(10)  | 186                                                | 70,9                                 | 0,0844                                                              | 71,3                                    |

#### 4.1.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AA)

As diversas amostras foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica após a etapa de calcinação e os resultados de teor de molibdênio obtidos são apresentados na TAB. 4.2.

Pode-se observar que os teores obtidos ficaram de 10 a 15% inferiores aos teores nominais. Acredita-se que essa perda seja devida ao manuseio durante o

processo de impregnação, pois na etapa de calcinação realizada à temperatura de 773 K não é esperada perda de molibdênio por sublimação, uma vez que tal fenômeno somente ocorre a temperaturas iguais ou superiores a 1029 K.

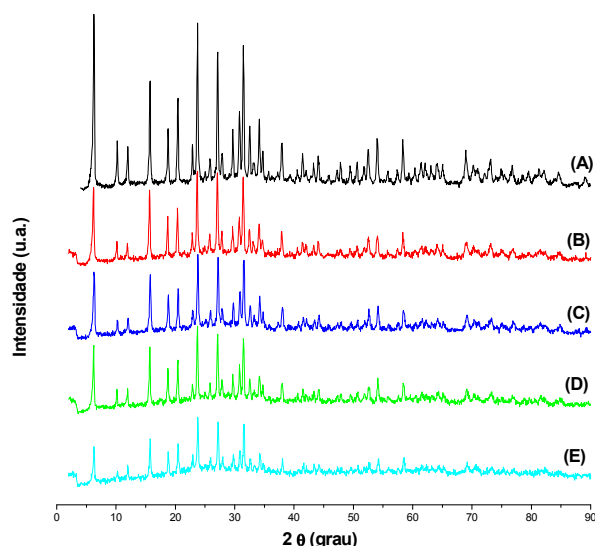
**TAB. 4.2 Teor de molibdênio presente nas amostras Mo/USY na forma óxido.**

| <b>Amostra</b> | <b>Teor teórico<br/>(%Mo)</b> | <b>Teor obtido<br/>(%Mo)</b> |
|----------------|-------------------------------|------------------------------|
| pH natural     |                               |                              |
| 1Mo/USY(5)     | 1,0                           | 0,9                          |
| 2Mo/USY(5)     | 2,0                           | 1,7                          |
| 5Mo/USY(5)     | 5,0                           | 4,3                          |
| 7,5Mo/USY(5)   | 7,5                           | 6,6                          |
| pH 10          |                               |                              |
| 1Mo/USY(10)    | 1,0                           | 0,9                          |
| 2Mo/USY(10)    | 2,0                           | 1,8                          |
| 5Mo/USY(10)    | 5,0                           | 4,4                          |
| 7,5Mo/USY(10)  | 7,5                           | 6,7                          |

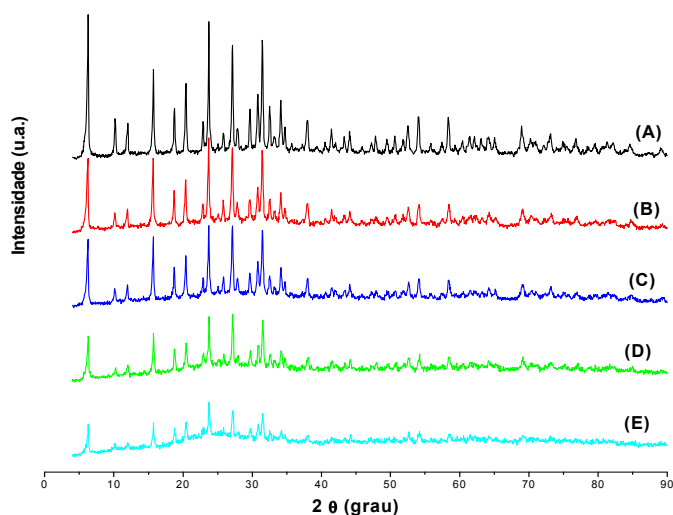
#### 4.1.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas das amostras na forma óxido preparadas em pH=5 e em pH=10 são apresentadas nas FIG. 4.1 e FIG. 4.2, respectivamente.

Observa-se uma redução da intensidade dos picos de difração com o aumento do teor de Mo. Esse comportamento é observado em ambas as figuras, não evidenciando, dessa forma, diferenças entre as amostras preparadas em diferentes valores de pH (5 e 10).



**FIG. 4.1** Difratomogramas de raios-X das amostras Mo/USY preparadas em pH=5: (A) USY, (B) 1Mo/USY(5), (C) 2Mo/USY(5), (D) 5Mo/USY(5) e (E) 7,5Mo/USY(5).

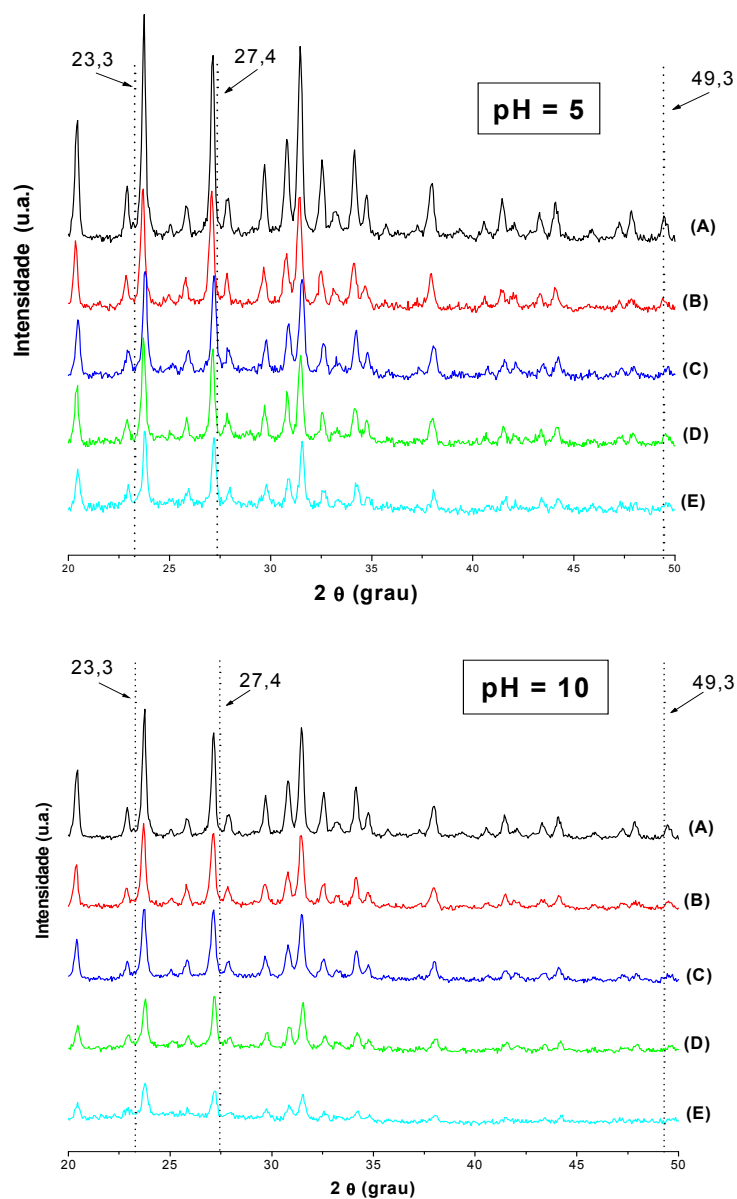


**FIG. 4.2** Difratomogramas de raios-X das amostras Mo/USY preparadas em pH=10: (A) USY, (B) 1Mo/USY(10), (C) 2Mo/USY(10), (D) 5Mo/USY(10) e (E) 7,5Mo/USY(10).

Na FIG. 4.3 é apresentada uma parte ampliada dos difratogramas apresentados anteriormente com valores de ângulo de difração  $2\theta$  na faixa de 20 a 50 graus.

Essa região dos difratogramas compreende os principais picos de difração característicos do óxido de molibdênio, nos ângulos  $2\theta$  de 23,3; 27,4 e 49,3 graus,

de acordo com a Ficha ICDD 35-0609 (ICCD, 1998), indicados pelas linhas tracejadas na FIG. 4.3.



**FIG. 4.3 Difratomogramas de raios-X das amostras Mo/USY com ângulo de difração  $2\theta$  na faixa de 20 a 50 graus: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY e (E) 7,5Mo/USY.**

Em todos os difratogramas apresentados verifica-se apenas um padrão de difração semelhante ao da zeólita USY pura. Não foram observados, nem mesmo nas amostras contendo teores mais altos de molibdênio, a presença de picos

característicos de óxido de molibdênio, indicando que, se o óxido é formado, este se encontra bem disperso na superfície da zeólita.

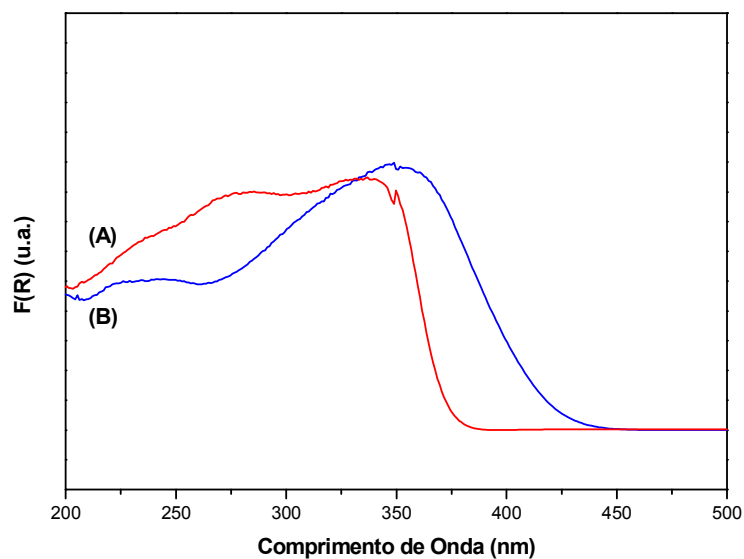
#### 4.1.1.4 ESPECTROCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-VIS DRS).

Na caracterização das espécies de molibdênio presentes nas amostras preparadas em diferentes valores de pH (5 e 10), foram feitas medidas em amostras contendo dois teores de molibdênio (2 e 7,5) antes e após a etapa de calcinação. Foram avaliadas, também, duas amostras de compostos padrão, óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e heptamolibdato de amônio (HMA) visando a comparação com os resultados publicados por WEBER (1995).

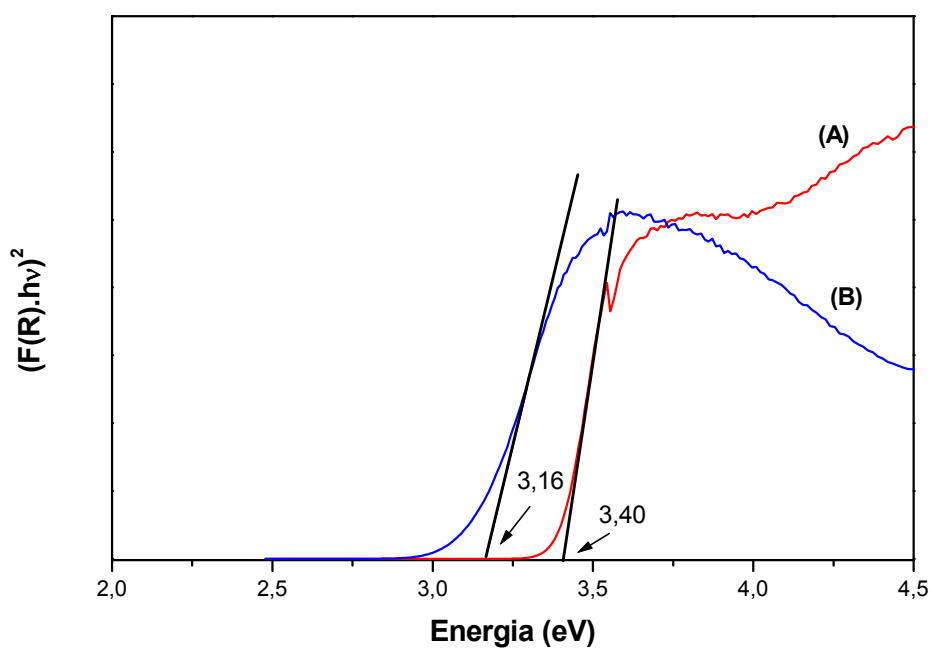
Weber (1995) realizou uma reanálise dos espectros de UV-vis por DRS de polioxometalatos de molibdênio publicados na literatura e obteve uma correlação entre a posição da borda de absorção e o número médio de cátions de molibdênio em pequenos domínios de óxidos. Essa relação empírica entre agregação-energia mostrou-se bem pouco dependente da natureza dos cátions de compensação ou da presença de um suporte.

Os espectros de UV-vis por DRS obtidos para os compostos padrão de molibdênio  $\text{MoO}_3$  e HMA (FIG. 4.4) concordam com os dados divulgados por WANG, HALL (1982) e GIORDANO *et al.* (1975). Nesses compostos o molibdênio apresenta coordenação octaédrica e bandas de absorção em 230 e 350 nm para o  $\text{MoO}_3$  e em 235, 277 e 340 nm para o HMA.

Na determinação das posições das bordas de absorção desses compostos padrão de molibdênio a partir dos dados de UV-vis por DRS foi utilizada a metodologia proposta por Weber (1995) (descrita no item 3.2.2.6) e apresentada na FIG. 4.5.



**FIG. 4.4 Espectros de UV-vis por DRS de compostos padrão de molibdênio:**  
**(A) HMA (B) MoO<sub>3</sub>.**



**FIG. 4.5 Bordas de absorção dos compostos padrão de molibdênio:**  
**(A) HMA (B) MoO<sub>3</sub>.**

Os valores obtidos para as posições de bordas de absorção dos dois compostos foram um pouco superiores aos reportados por WEBER (1995), como pode ser visto

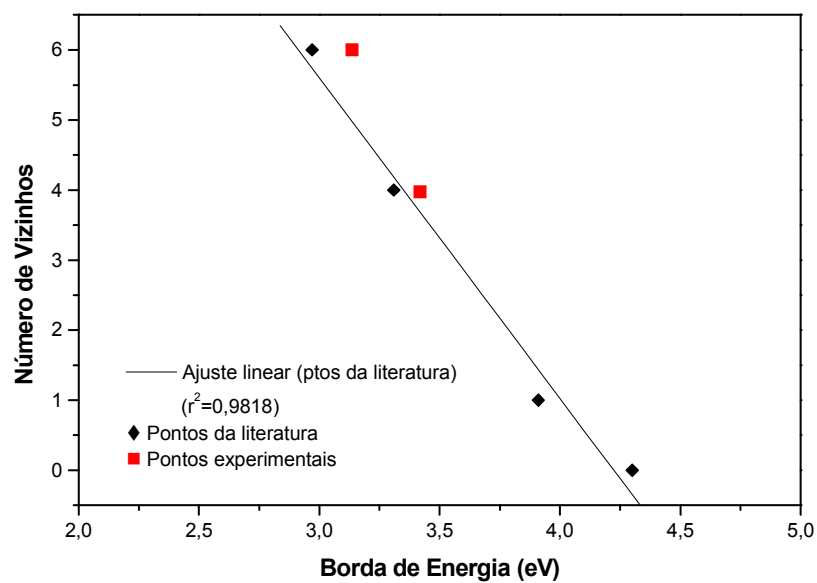
na TAB. 4.3 e na FIG. 4.6, onde estes resultados são comparados com os publicados pelo autor.

**TAB. 4.3 Posição da borda de absorção e número de vizinhos dos compostos padrão de molibdênio.**

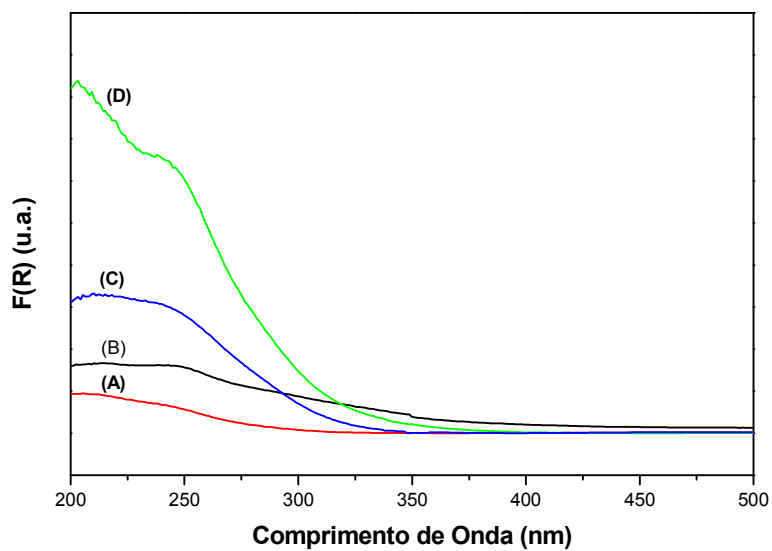
| <b>Amostra</b>                                                                     | <b>Posição da borda de absorção (eV)</b> | <b>Número de vizinhos</b> | <b>Referência</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| MoO <sub>3</sub>                                                                   | 3,16                                     | 6                         | Este trabalho     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O | 3,40                                     | 4                         | Este trabalho     |
| MoO <sub>3</sub>                                                                   | 2,97                                     | 6                         | (WEBER, 1995)     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O | 3,31                                     | 4                         | (WEBER, 1995)     |
| (TBA) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                  | 3,91                                     | 1                         | (WEBER, 1995)     |
| Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>                                                   | 4,30                                     | 0                         | (WEBER, 1995)     |

Na FIG. 4.6, reproduzida a partir do trabalho de WEBER (1995), foram acrescentados em (■) os valores de borda de absorção obtidos neste trabalho. Pode-se observar, que os valores obtidos, embora um pouco superiores, apresentam uma boa concordância com os valores reportados por Weber.

Na FIG. 4.7 são apresentados os espectros de UV-vis por DRS das amostras 2Mo/USY e 7,5Mo/USY, preparadas em dois valores de pH (5 e 10), obtidos após a etapa de secagem a 383 K.



**FIG. 4.6** Correlação entre a borda de absorção e o número de vizinhos de molibdênio nos compostos padrão.

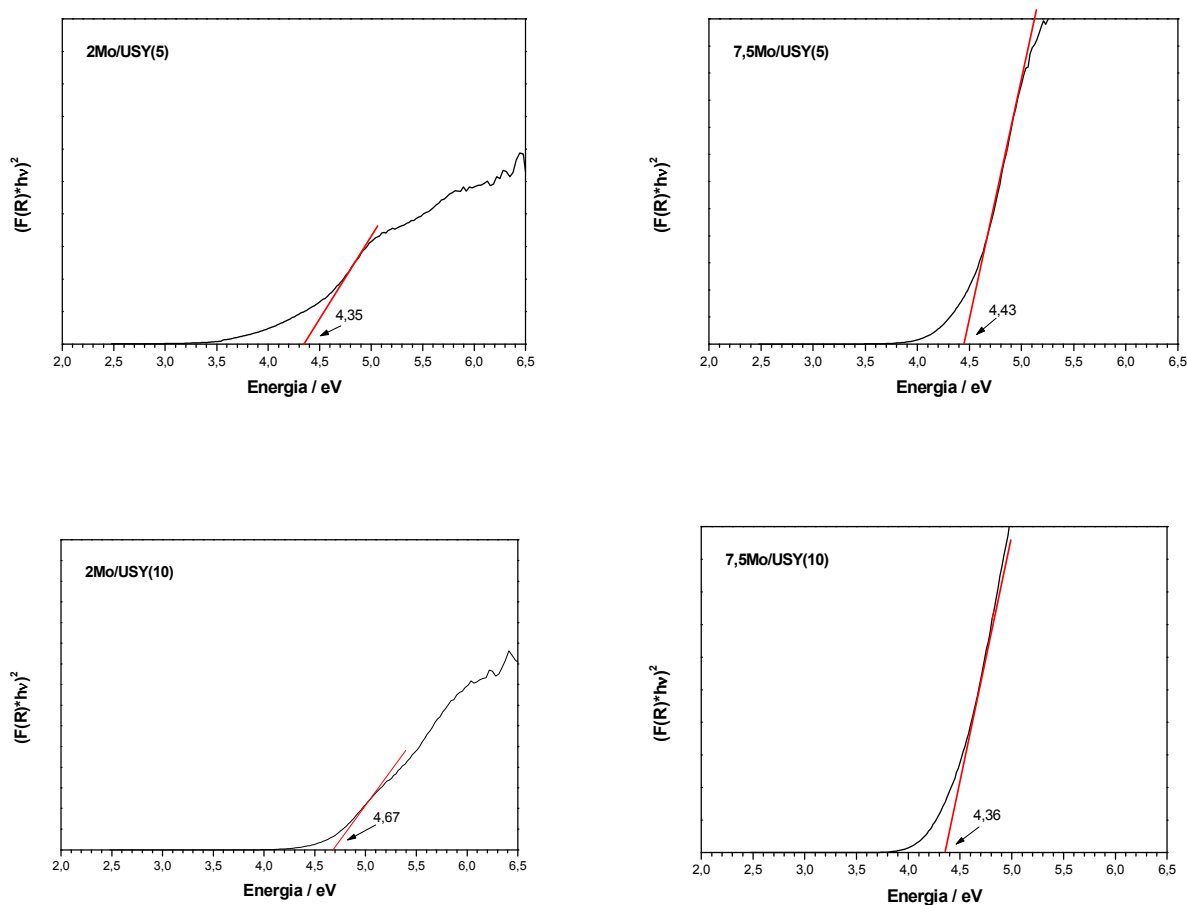


**FIG. 4.7** Espectros de UV-vis por DRS das amostras Mo/USY não calcinadas: (A) 2Mo/USY(5), (B) 2Mo/USY(10), (C) 7,5Mo/USY(5), (D) 7,5Mo/USY(10).

Os compostos óxidos de molibdênio (+6) quando suportados em  $\gamma$ -alumina, assim como em zeólita NaY, podem assumir estados de coordenação tetraédrico e octaédrico. O molibdênio em coordenação tetraédrica está associado a espécies mono e diméricas, enquanto que o molibdênio em coordenação octaédrica está associado a espécies poliméricas. Na comparação com compostos padrão, absorção na região de 260-280 nm pode ser atribuída a molibdênio (+6) em coordenação tetraédrica e na região de 300-320 nm a molibdênio (+6) em coordenação octaédrica. A banda de absorção em 225 nm, atribuída por alguns autores como indicativo de molibdênio em coordenação tetraédrica, aparece também na configuração octaédrica, e, dessa forma, não deve ser utilizada na caracterização das espécies (GIORDANO *et al.*, 1975; WANG, HALL, 1982; CID *et al.*, 1984; WEBER, 1995).

Em nenhum dos espectros apresentados na FIG. 4.7 foram observadas bandas em comprimento de onda acima de 300 nm, as quais seriam indicativo da presença de espécies de molibdênio em coordenação octaédrica. Uma pequena diferença é observada nos espectros das amostras preparadas nos dois valores de pH. As bandas são pouco intensas, mas parece existirem duas bandas uma em 210 nm e outra em 250 nm, sendo a em 210 nm mais evidente para as amostras preparadas em pH=10 e em 250 nm para as amostras preparadas em pH= 5. Pouco pode ser afirmado a partir desses resultados, além do fato de sugerirem a presença de espécies de coordenação tetraédrica nos dois casos.

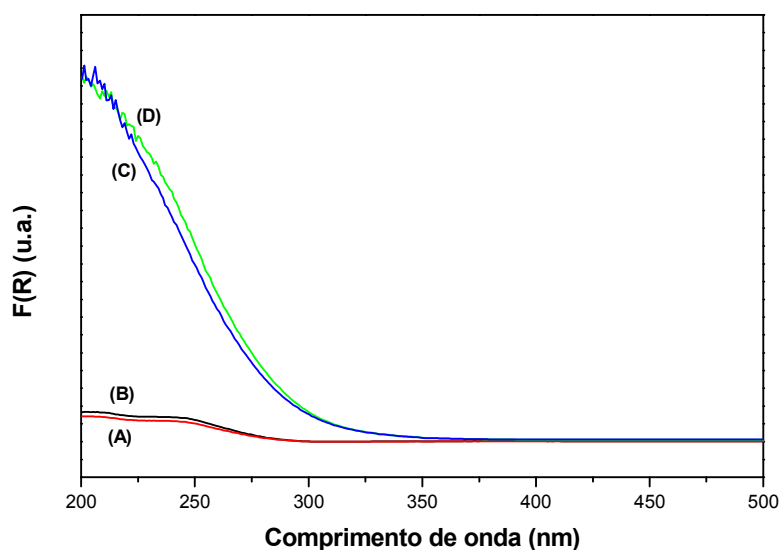
Na avaliação do grau de agregação das espécies de molibdênio foram determinadas as posições das bordas de absorção das amostras a partir da metodologia desenvolvida por WEBER (1995) sendo os resultados apresentados na FIG. 4.8.



**FIG. 4.8 Determinação da posição da borda de absorção de molibdênio para as amostras Mo/USY não calcinadas.**

Embora tenham sido observadas pequenas diferenças nos espectros de UV-vis por DRS das amostras preparadas nos dois valores de pH, todos os valores de borda de absorção obtidos são superiores a 4,3, o que sugere que anteriormente à etapa de calcinação o Mo encontra-se, predominantemente, sob a forma de espécies monoméricas em coordenação tetraédrica.

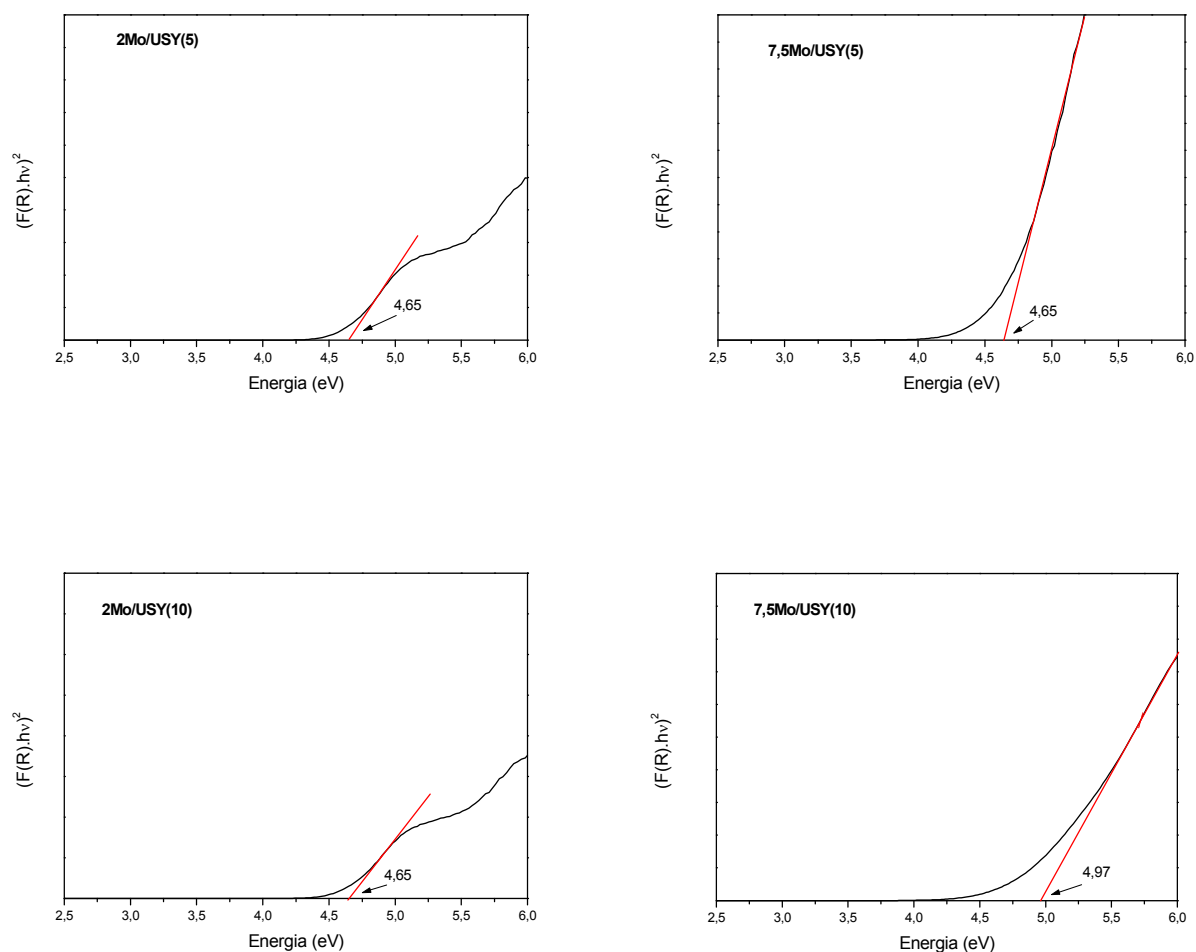
Na FIG. 4.9 são apresentados os espectros de UV-vis por DRS das amostras 2Mo/USY e 7,5Mo/USY preparadas em dois valores de pH (5 e 10), obtidos após a etapa de calcinação (773 K).



**FIG. 4.9 Espectros de UV-vis por DRS das amostras Mo/USY calcinadas: (A) 2Mo/USY(5), (B) 2Mo/USY(10), (C) 7,5Mo/USY(5), (D) 7,5Mo/USY(10).**

Os espectros praticamente se igualam em cada teor de molibdênio para as amostras preparadas nos dois valores de pH. Em comparação com os espectros das amostras não calcinadas, as bandas indicativas de coordenação tetraédrica das espécies são quase imperceptíveis. Como não há perda de molibdênio, esse comportamento sugere uma melhor dispersão das espécies pela superfície da zeólita com provável migração para o interior dos poros e cavidades, de acordo com o observado por AGUDO *et al.*(1992).

Na FIG. 4.10 são apresentados os valores das posições das bordas de absorção para as amostras após a etapa de calcinação.



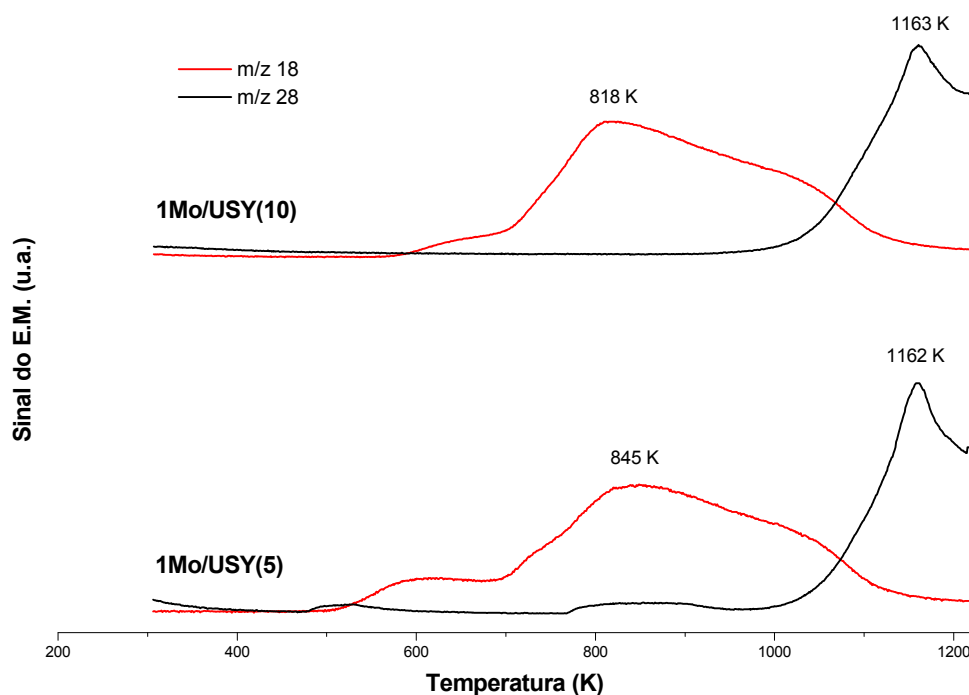
**FIG. 4.10 Determinação da posição da borda de absorção do molibdênio para as amostras Mo/USY calcinadas.**

Os valores determinados para as posições das bordas de absorção para as amostras calcinadas foram, como nas amostras não calcinadas, superiores a 4,3, o que, também, sugere a predominância de espécies monoméricas em coordenação tetraédrica. Esse comportamento de dispersão das espécies de Mo na superfície da zeólita concorda com os resultados obtidos por DRX, que mesmo em teores mais altos de Mo não apresentaram picos característicos de óxido de Mo.

#### 4.1.1.5 CARBURAÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (TPC)

Na comparação das espécies de molibdênio formadas a partir do preparo das amostras Mo/USY em dois valores de pH, foi conduzida a carburação com programação de temperatura das amostras na forma óxido, de acordo com a metodologia desenvolvida por LEE, OYAMA, BOUDART (1987). O acompanhamento dos íons de saída de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) e de  $\text{CO}$  ( $m/z=28$ ) por um espectrômetro de massas possibilitou a avaliação da redutibilidade, da interação com a zeólita suporte e da carburação propriamente dita das espécies de molibdênio presentes nas amostras.

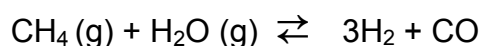
Na FIG. 4.11 são apresentados os perfis de carburação das amostras 1Mo/USY preparada em dois valores de pH (5 e 10).



**FIG. 4.11** Perfis de carburação das amostras 1Mo/USY(5) e 1Mo/USY(10).

O processo de redução/carburação do MoO<sub>3</sub> com programação de temperatura utilizando uma mistura carburante 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, conforme descrito por LEE, OYAMA, BOUDART (1987), consiste de dois estágios. No acompanhamento das taxas de formação de água e de consumo de metano por cromatografia gasosa, no primeiro estágio foi observado um pico de formação de água, que os autores descreveram como associado ao processo redutivo de MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> (verificado por DRX) e, no segundo estágio, um pico de formação de água acompanhado de um pico de consumo de metano, indicando a ocorrência simultânea de redução e carburação com a formação de β-Mo<sub>2</sub>C (verificado por DRX), e, por fim, os dois sinais (de formação de água e de consumo de metano) retornam à linha de base, indicando o final do processo de carburação (LEE, OYAMA, BOUDART, 1987).

Nos perfis de redução/carburação das duas amostras 1Mo/USY preparadas em diferentes valores de pH, apresentados na FIG. 4.11, pode ser observado um pico largo de formação de água com máximos em 845 e 818 K, respectivamente para as amostras preparadas em pH 5 e 10, e em ambas as amostras observa-se um ombro nesse pico de formação de água sugerindo um segundo pico com máximo próximo de 1000 K. A presença desses picos largos de formação de água, em ambas as amostras, sugere uma forte interação das espécies de óxido de Mo com a zeólita, e refere-se, provavelmente à reação MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub>. Os picos do íon m/z=28 referente à formação de CO ocorrem após 1000 K e apresentam máximos de 1163 e 1162 K, respectivamente (pH 5 e 10) e são indicativos da etapa de carburação propriamente dita. O sinal do íon m/z=28 não retorna à linha base, mas como temos a zeólita, tão logo o β-Mo<sub>2</sub>C e/ou MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> sejam formados, a reação de desidroaromatização do metano começa a ocorrer com a formação de espécies C<sub>2+</sub>, que também apresentam fragmentos com sinal em m/z=28 (SOUZA, 2003). Além disso, é possível que a reação de reforma do metano

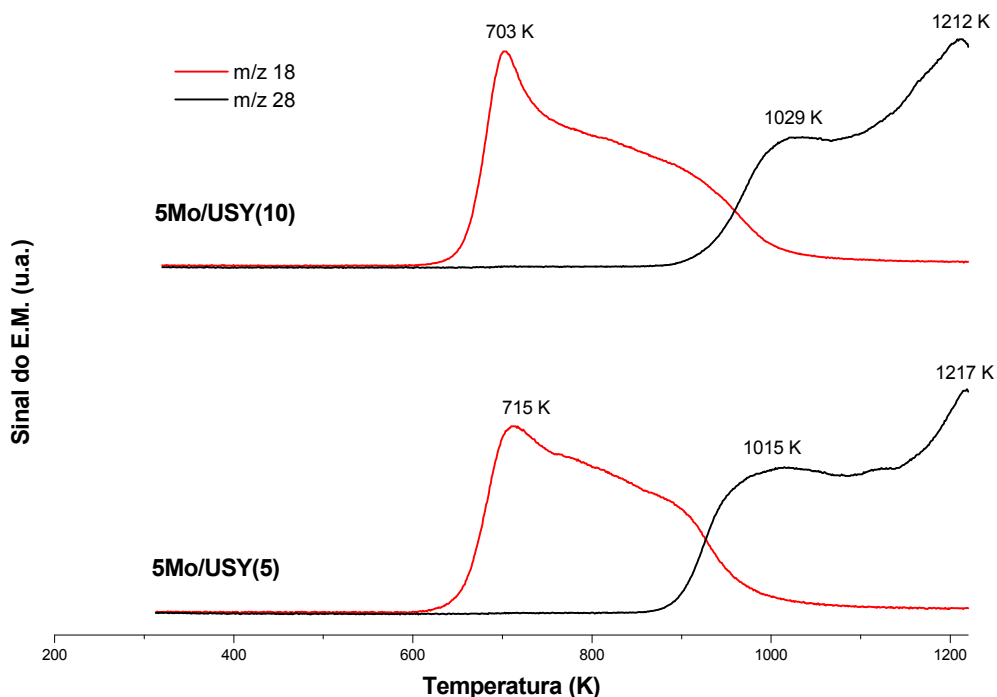


também, possa estar ocorrendo de forma simultânea à carburação do molibdênio.

Comparando os dois perfis obtidos para as amostras 1Mo/USY, observa-se que são bastante semelhantes, apresentando comportamento na redução/carburação praticamente iguais, o que vem a sugerir predominância das mesmas espécies de

molibdênio tanto na natureza quanto na interação com a zeólita suporte, independente do pH de preparo. Assim, espera-se que as amostras preparadas em diferentes valores de pH apresentem atividade catalítica semelhante.

Na FIG. 4.12 são apresentados os perfis de redução/carburação das amostras 5Mo/USY preparadas em diferentes valores de pH (5 e 10).



**FIG. 4.12 Perfis de carburação das amostras 5Mo/USY(5) e 5Mo/USY(10).**

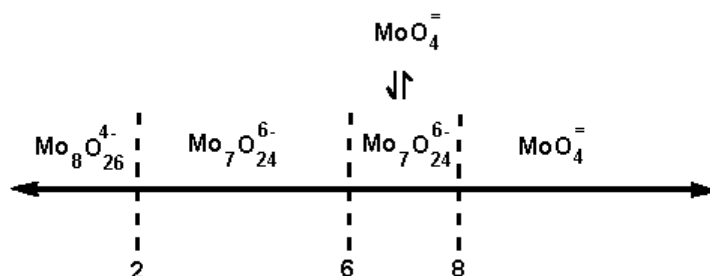
A influência do teor de molibdênio no comportamento das amostras no processo de redução/carburação será discutido no item 4.2 desta tese. O pH de preparo das amostras 5Mo/USY parece, como nas amostras anteriores, não influenciar o perfil de redução/carburação das amostras, uma vez que os perfis da FIG. 4.12 são praticamente iguais.

#### 4.1.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No preparo das amostras xMo/USY as espécies de óxido de molibdênio formadas foram caracterizadas como predominantemente monoméricas em coordenação tetraédrica e apresentaram comportamento semelhante na redução/carburação, independente do pH utilizado na preparação (5,0 ou 10).

Poderia-se supor, que a formação de espécies monoméricas e bem dispersas fosse função da alta área específica da zeólita USY utilizada como suporte e que fosse pouco influenciada pelo teor de molibdênio e pelo pH da solução de sal precursor. Entretanto, WANG, HALL (1982) estudaram amostras de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (área específica 192 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) preparadas pela técnica de adsorção no equilíbrio, utilizando o heptamolibdato de amônio como sal precursor. Foram obtidos espectros de UV-vis por DRS evidenciando a predominância de espécies tetraédricas para a amostra preparada em pH=8,6 e o aparecimento de bandas características de espécies octaédricas para as amostras preparadas em pH=3,9 e em pH=1,0. Esses dados concordam com a análise feita por espectroscopia de Raman, das mesmas amostras, publicados anteriormente pelos autores.

Na comparação desses resultados com o tipo de espécies aniônicas presentes em solução aquosa de heptamolibdato de amônio em diferentes valores de pH (FIG. 4.13), conforme proposto por WANG, WALL (1982), pode-se observar que o pH de preparo das amostras de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exerce influência nas espécies de molibdênio formadas.



**FIG. 4.13 Oxiânions de molibdênio predominantes em diferentes faixas de pH (WANG, HALL, 1982).**

Em estudo realizado por CID *et al.* (1984) foram preparadas amostras xMo/NaY (1 a 15% MoO<sub>3</sub> (p/p)) por impregnação úmida de uma zeólita NaY, de área superficial específica de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, utilizando solução aquosa de heptamolibdato de amônio em pH natural (5,1 a 6,2). A partir dos espectros de UV-vis por DRS das amostras, os autores concluíram que as espécies de molibdênio estavam presentes como Mo(+6) em coordenação tanto tetraédrica (monomérica) como octaédrica (polimérica). Embora as espécies octaédricas aumentassem com o aumento do teor de molibdênio, as espécies tetraédricas eram predominantes, provavelmente como MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Da análise desses dois trabalhos, pode-se observar que tanto o pH de preparo como o teor de molibdênio presente nas amostras exercem influência no tipo de espécies presentes. Entretanto, nas amostras avaliadas neste trabalho, tal influência não foi observada, o pH de preparo não influenciou o tipo de espécies formadas, mesmo na amostra 7,5Mo/USY(5) não foram observadas bandas em UV-vis DRS com maior grau de agregação. A razão desse comportamento é provavelmente devido à acidez da zeólita, principalmente a presença de sítios de Brønsted, que de acordo com alguns autores seria também responsável pela dispersão das espécies de molibdênio pela superfície da zeólita e migração para o interior dos poros e cavidades (AGUDO *et al.*, 1992).

Diante desse fato, optou-se pelo preparo das demais amostras utilizando soluções de heptamolibdato de amônio em pH=10, por melhor solubilidade do sal nessas condições.

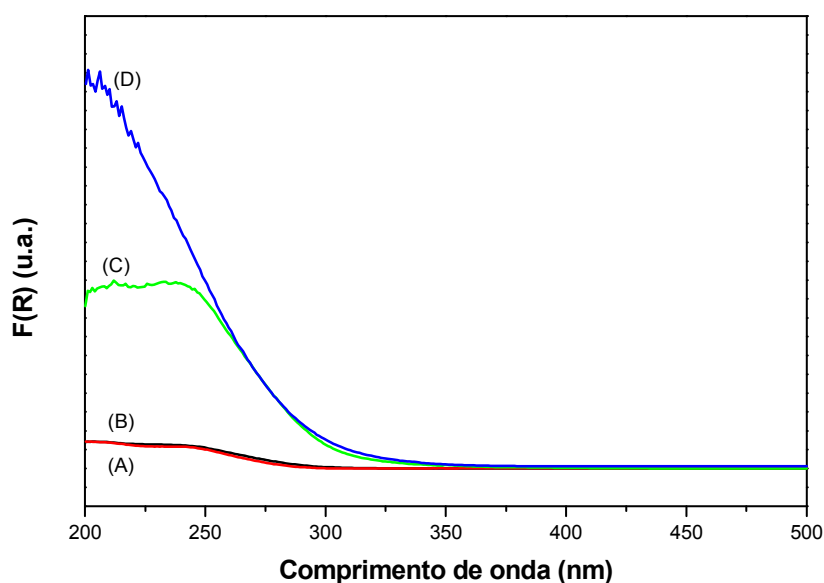
#### 4.2 INFLUÊNCIA DO TEOR DE MOLIBDÊNIO DOS CATALISADORES BASEADOS NA ZEÓLITA USY

Nesta parte são analisados os resultados obtidos para as amostras contendo diferentes teores de molibdênio (1, 2, 5 e 7,5% p/p), preparados utilizando solução do sal precursor em pH 10, após a etapa de calcinação (773 K).

#### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES NA FORMA ÓXIDO

##### 4.2.1.1 ESPECTROCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-VIS DRS).

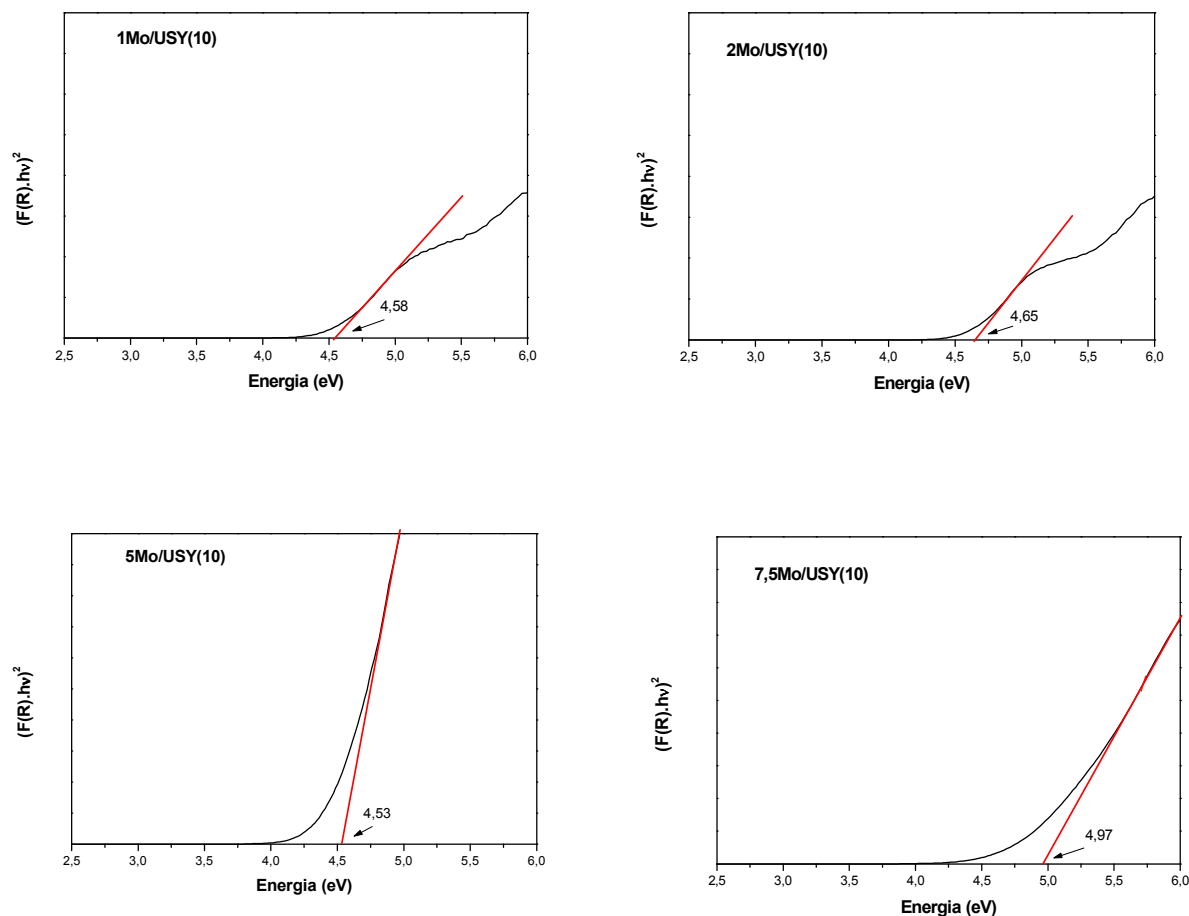
As espécies de Mo presentes nas amostras de catalisador contendo diferentes teores de Mo foram caracterizadas por UV-vis DRS, sendo os espectros apresentados na FIG. 4.14.



**FIG. 4.14 Espectros de UV-vis por DRS das amostras Mo/USY:**  
**(A) 1Mo/USY(10), (B) 2Mo/USY(10), (C) 5Mo/USY(10), (D) 7,5Mo/USY(10).**

Nos espectros apresentados na FIG. 4.14 são observadas bandas pouco intensas em comprimento de onda próximo de 210 nm e 250 nm, sugerindo a presença de espécies de Mo em coordenação tetraédrica. Não são observadas bandas em comprimentos de onda superiores a 300 nm, que seriam indicativas de espécies em coordenação octaédrica.

O grau de agregação das espécies de molibdênio foi avaliado a partir da metodologia desenvolvida por WEBER (1995) e os resultados das posições das bordas de absorção das amostras são apresentados na FIG. 4.15.



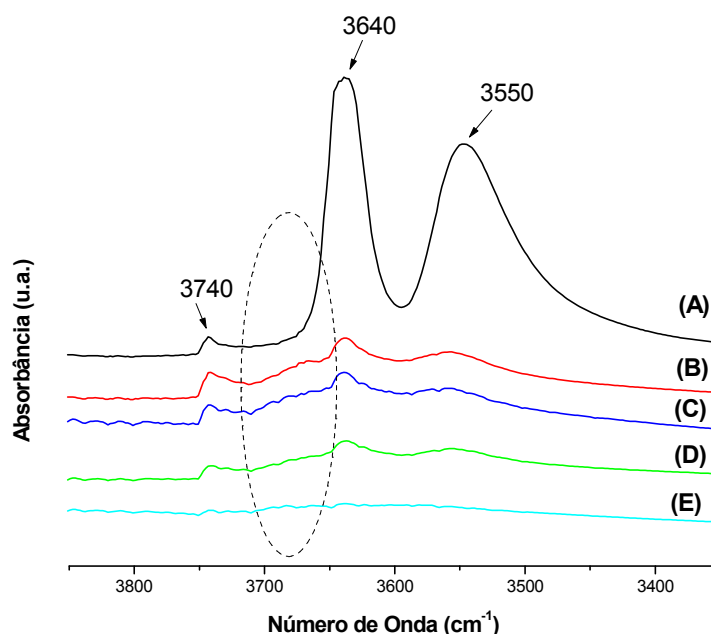
**FIG. 4.15 Determinação da posição da borda de absorção do molibdênio para as amostras xMo/USY.**

Em todas as amostras, independente do teor molibdênio presente, foram obtidos valores de borda de absorção superiores a 4,3 eV, o que de acordo com o apresentado por WEBER (1995), é indicativo da predominância de espécies de molibdênio monoméricas em coordenação tetraédrica. Esse comportamento sugere uma alta dispersão das espécies de molibdênio sobre a superfície da zeólita, mesmo

em teores mais elevados, com provável migração para o interior dos poros e cavidades, de acordo com o observado por AGUDO *et al.*(1982). Esses resultados concordam com os apresentados anteriormente no item 4.1.1.4 e, também, com os resultados de DRX das amostras (FIG. 4.3).

#### 4.2.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

As modificações promovidas pela introdução de molibdênio foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho. Os espectros de absorção na região de vibrações dos grupamentos OH ( $3850$  a  $3350\text{ cm}^{-1}$ ) das amostras de catalisador sob a forma óxido contendo diferentes teores de molibdênio e da zeólita USY de partida são apresentados na FIG. 4.16.



**FIG. 4.16 Espectro de infravermelho na região dos grupamentos OH:**  
**(A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY, (E) 7,5Mo/USY.**

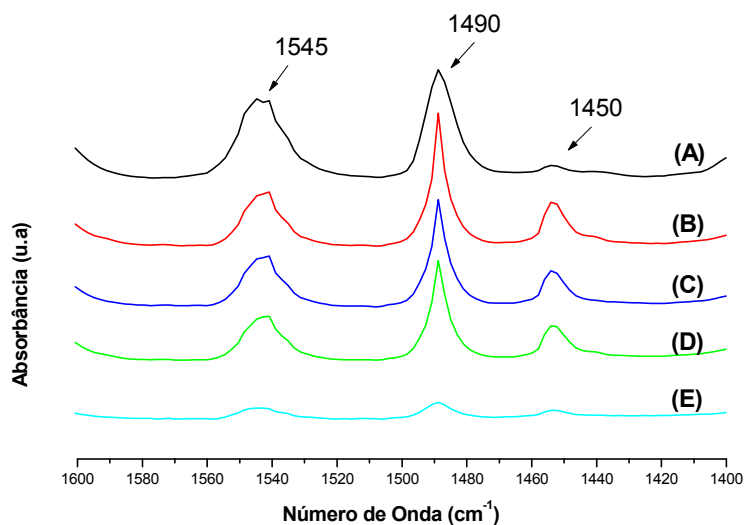
Os grupos OH de alta frequência, típicos de hidroxilas em ponte  $-\text{Si}(\text{OH})\text{Al}-$ , atribuídos à banda em  $3640\text{ cm}^{-1}$  e grupos OH de baixa frequência, atribuídos à

banda em  $3550\text{ cm}^{-1}$ , são provavelmente em parte ocupados pelas espécies de molibdênio, evidenciado pela redução destas bandas. Os grupos OH de grupos silanóis terminais, atribuídos à banda em  $3740\text{ cm}^{-1}$ , aparentemente não são afetados. Interessante observar o aparecimento de uma banda larga na região de  $3680\text{-}3690\text{ cm}^{-1}$  (destacada no gráfico) atribuída à presença de espécie de alumínio fora da rede. Este resultado está de acordo com a literatura (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 1998) onde se observa que tanto o aumento do teor de molibdênio quanto o aumento da temperatura de calcinação conduzem ao aparecimento de alumínio fora da rede cristalina.

Empregando teores de molibdênio e uma zeólita Y semelhantes aos utilizados no desenvolvimento desta tese, ROCHA (2004) observou por Ressonância Magnética Nuclear de  $^{27}\text{Al}$  que após as etapas de impregnação e calcinação havia o surgimento de dois picos em torno de 14 e -12 ppm que não apareciam na zeólita original, picos esses típicos de átomos de alumínio em ambiente octaédrico de espécies do tipo heteropolimolibdato de Anderson  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6]_{18}^{3-}$ , e molibdato de alumínio,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , respectivamente. Assim, em função da similaridade da zeólita e dos teores de molibdênio empregados é possível supor, com base nos resultados de ROCHA (2004), que a introdução de molibdênio nesse sistema causa o aparecimento de alumínio fora da rede e parte do molibdênio interage com esse alumínio fora da rede, explicando assim o surgimento da banda na região de  $3680\text{-}3690\text{ cm}^{-1}$ .

É consenso entre diversos autores (WANG, LUNSFORD, ROSYNEK, 1997; LIU *et al.*, 1997; XU, LIN, 1999, BORRY III *et al.*, 1999), que a migração do molibdênio para o interior dos poros seja promovida pela presença dos sítios ácidos de Brønsted nos catalisadores  $\text{MoO}_3/\text{zeólita}$ . Diante desse fato, foi estudada a influência das espécies de molibdênio sobre os sítios ácidos, por espectroscopia na região do IV com o emprego de piridina como molécula sonda. Os espectros de absorção na região de vibrações do anel piridínico ( $1600\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ ) das amostras de catalisador contendo diferentes teores de molibdênio e da zeólita de partida são apresentados na FIG. 4.17.

Nos espectros apresentados na FIG. 4.17 são observadas bandas em posições bem definidas e típicas da presença de dois tipos de sítios ácidos: Brønsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) e Lewis ( $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ ). Na amostra da zeólita USY de partida há indicação da presença predominante de sítios ácidos de Brønsted. Entretanto, com a introdução do molibdênio nas amostras ocorre uma diminuição na intensidade da banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$ , indicativa dos sítios de Brønsted, e aparecimento da banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , indicativa dos sítios de Lewis.



**FIG. 4.17 Espectro de infravermelho das amostras com piridina adsorvida: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY, (E) 7,5Mo/USY.**

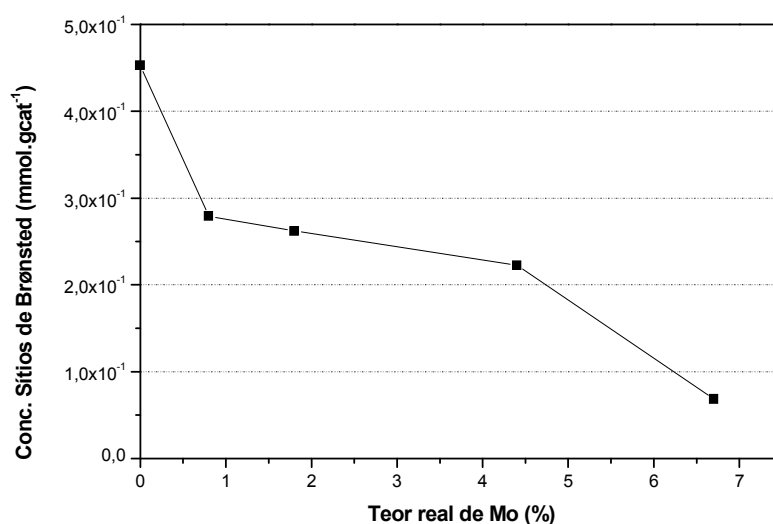
Na quantificação dos sítios ácidos das amostras de catalisador na forma óxido e da zeólita de partida foi utilizada metodologia proposta por EMEIS (1993) descrita no item 3.2.2.5. Na TAB. 4.4 são apresentados os resultados obtidos para a concentração dos sítios ácidos das amostras.

**TAB. 4.4 Concentração dos sítios ácidos das amostras xMo/USY.**

| Amostra   | Teor real de Mo% * | Conc. sítios de Brønsted (mmol g cat <sup>-1</sup> ) | Conc. sítios de Lewis (mmol g cat <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| USY       | ---                | 0,4531                                               | 0,0120                                            |
| 1Mo/USY   | 0,9                | 0,2793                                               | 0,0689                                            |
| 2Mo/USY   | 1,8                | 0,2621                                               | 0,0496                                            |
| 5Mo/USY   | 4,4                | 0,2227                                               | 0,0543                                            |
| 7,5Mo/USY | 6,7                | 0,0686                                               | 0,0102                                            |

\* obtido por espectroscopia de absorção atômica.

A partir dos resultados apresentados na TAB. 4.4 e graficamente na FIG. 4.18, observa-se que a concentração dos sítios ácidos de Brønsted diminui com o aumento de teor de Mo no catalisador, inclusive na faixa de teor de molibdênio entre 0,9 a 4,4% apresenta uma correlação próxima da linear. Esse comportamento concorda com o proposto por BORRY III *et al.* (1999), que na etapa de calcinação as espécies de molibdênio migram para o interior dos canais da zeólita e trocam com os grupos hidroxila (sítios ácidos de Brønsted).



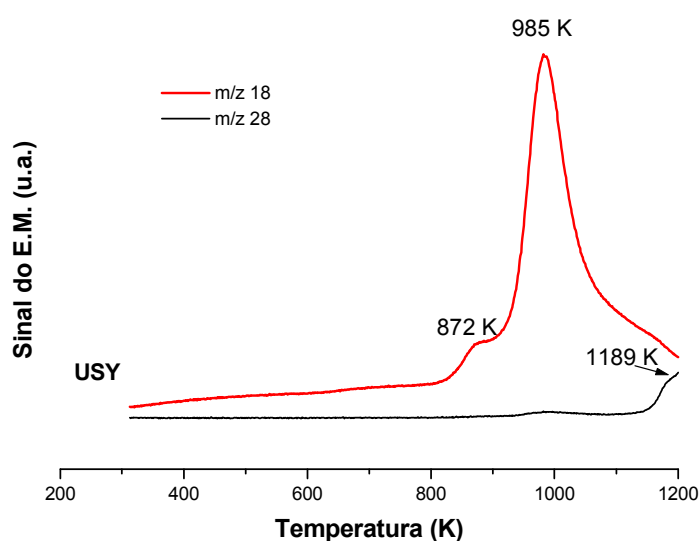
**FIG. 4.18 Concentração dos sítios ácidos de Brønsted em função do teor de molibdênio das amostras xMo/USY.**

O aparecimento de sítios ácidos de Lewis com a introdução de molibdênio, independente do teor de molibdênio presente, pode estar relacionado à presença de alumínio fora da rede cristalina, de acordo com o proposto por JACOBS, BEYER (1979).

#### 4.2.1.3 CARBURAÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (TPC).

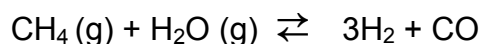
O estudo da etapa de redução/carburação das amostras de catalisador na forma óxido contendo diferentes teores de molibdênio foi conduzido conforme descrito anteriormente.

Primeiramente, foi conduzido um ensaio com a zeólita de partida, nas mesmas condições de redução/carburação das amostras. Os perfis de formação de  $H_2O$  e  $CO$  são apresentados na FIG. 4.19.



**FIG. 4.19 Perfis de formação de  $H_2O$  e  $CO$  em ensaio de carburação com amostra de zeólita USY.**

O perfil de formação de água acompanhado pelo íon  $m/z=18$  no ensaio com a zeólita USY apresenta um pico acima de 800 K com um ombro em 872 K e máximo em 985 K. Este pico, provavelmente, refere-se à desidroxilação da estrutura, conforme sugerido por BRECK (1974) para a zeólita Y na forma protônica. Quanto ao perfil de formação de CO acompanhado pelo íon  $m/z=28$  só é observado uma pequena elevação acima de 1150 K, que provavelmente, está associado à reação de reforma do metano:



que ocorre entre o metano alimentado ao sistema e a água proveniente da desidroxilação da zeólita.

Os perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e CO durante a etapa de redução/carburação das amostras contendo diferentes teores de molibdênio são apresentados na FIG. 4.20.

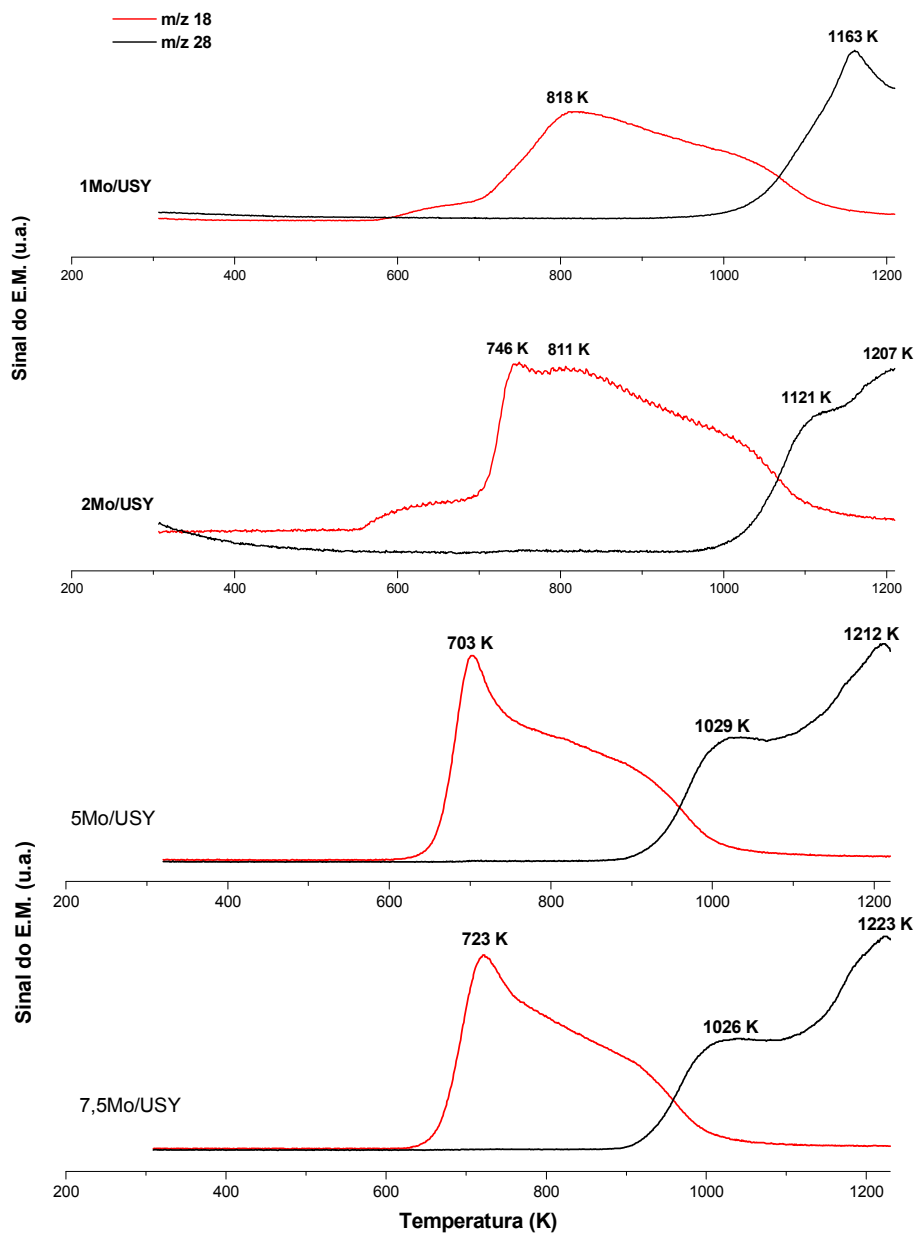
Os perfis de saída de água obtidos para as amostras de catalisador apresentam um pico largo na faixa de 700 a 800 K e um ombro na faixa de 900 a 1100 K, que sugerem a presença dos dois picos característicos da etapa de redução ( $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ ) e carburação do  $\text{MoO}_2$  a  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , a espécie ativa no sistema estudado.

Os perfis de formação de CO apresentam um pico na faixa de 1000 a 1150 K, indicativos da etapa de carburação, além da reforma do metano. O sinal do íon  $m/z=28$  não retorna à linha base e começa a aparecer sinal do íon  $m/z$  27 (não apresentado aqui) o que sugere o início da formação de espécies  $\text{C}_{2+}$ , que também apresentam fragmentos nesses íons.

Na comparação dos perfis em diferentes teores de molibdênio pode-se observar que os perfis das amostras 5Mo/USY e 7,5Mo/USY são praticamente iguais, com o pico de formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , que denota a redução  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ , iniciando e tendo seu máximo nas mesmas temperaturas para as duas amostras. A etapa de carburação do  $\text{MoO}_2$  à espécie ativa  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  ocorrendo, também, nas mesmas temperaturas e tendo perfis praticamente iguais.

Nas amostras 1Mo/USY e 2Mo/USY as temperaturas de início e final da etapa de redução são iguais para as duas amostras, entretanto em temperaturas superiores às observadas para as amostras 5Mo/USY e 7,5Mo/USY, o que provavelmente vem evidenciar a presença de espécies com maior interação Mo-zeólita. Essa maior interação Mo-zeólita ao deslocar a etapa de redução  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  para temperaturas maiores, vem como consequência deslocar, também, a etapa de carburação para temperaturas maiores.

Interessante observar que na amostra 2Mo/USY os perfis obtidos parecem, de certa forma, intermediários entre as amostras contendo 1 e 5% de molibdênio.

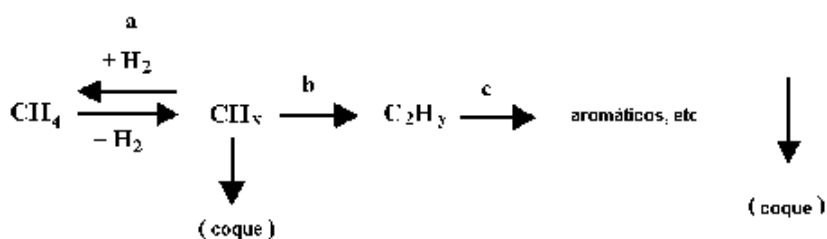


**FIG. 4.20 Perfis de formação de  $H_2O$  e  $CO$  durante a etapa de carburação das amostras de catalisador  $xMo/USY$  na forma óxido.**

#### 4.2.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO SISTEMA $xMO/USY$ .

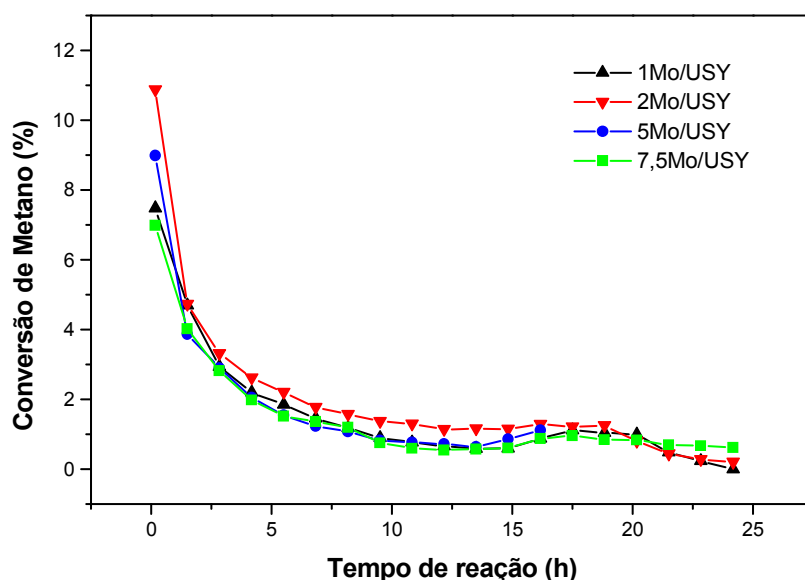
Os catalisadores  $xMo/USY$  foram avaliados na reação de acoplamento não oxidativo do metano, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2.8.

A reação do metano catalisada pelo sistema  $\beta$ -MoC<sub>2</sub>/zeólita, de caráter bifuncional, pode ser descrita pelo esquema abaixo (SHU, ICHIKAWA, 2001).



onde as etapas (a e b) ocorrem nas espécies de carbeto ou oxicarbeto de Mo e a etapa (c) nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita.

Na FIG. 4.21 são apresentados os resultados de conversão do metano na presença dos catalisadores contendo diferentes teores de molibdênio.

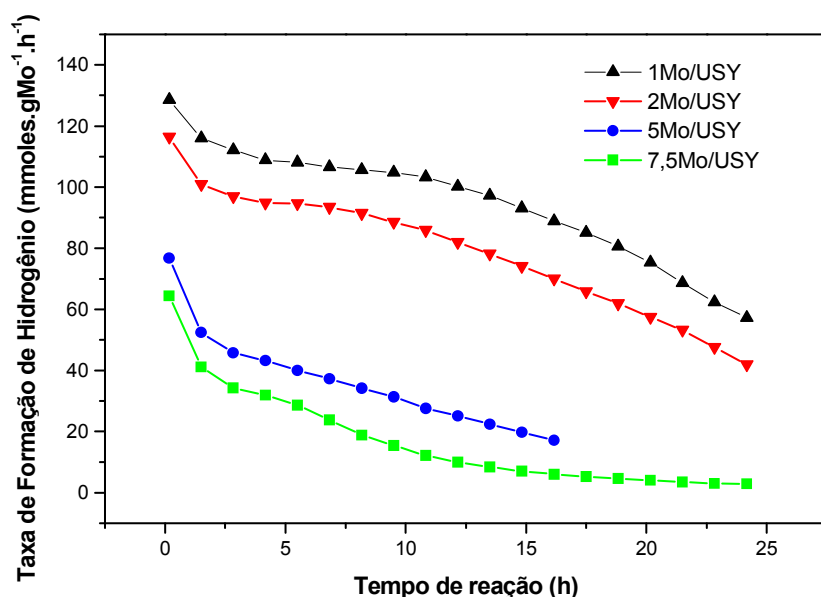


**FIG. 4.21** Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador xMo/USY.

A partir dos resultados apresentados na FIG. 4.21, pode-se observar que a conversão de metano foi praticamente igual para todas as amostras avaliadas. Uma

pequena diferença pode ser observada na atividade inicial dos catalisadores com o teores 2 e 5%Mo apresentando uma melhor conversão de metano, mas com aproximadamente 2 horas de reação os valores de conversão se igualam e os catalisadores rapidamente desativam independente do teor de molibdênio.

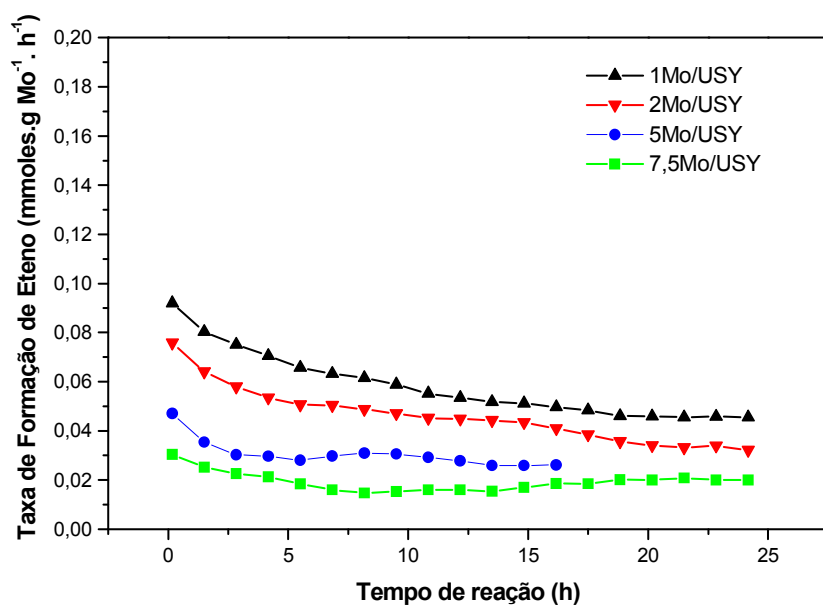
Na FIG. 4.22 são apresentados os resultados da taxa de formação de hidrogênio durante a reação sobre as amostras de catalisador contendo diferentes teores de Mo.



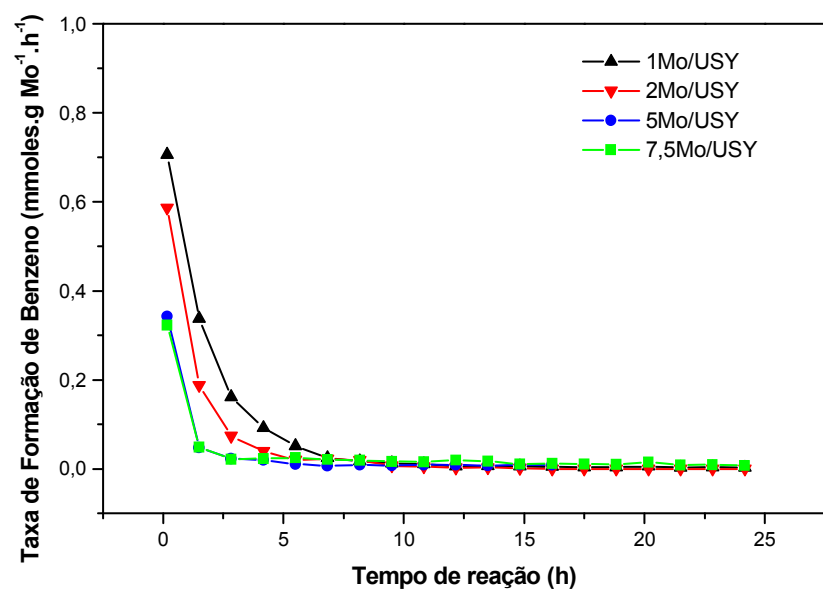
**FIG. 4.22 Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador xMo/USY.**

A formação de hidrogênio ocorre em todas as etapas da reação. Durante a reação foram obtidos resultados de conversão de metano semelhantes para todas as amostras de catalisador. Diferentes taxas de formação de hidrogênio são, dessa forma, devido a diferenças na concentração de sítios ácidos de Brønsted, espécies ativas responsáveis pela etapa de crescimento de cadeia. Observa-se, então, que quanto maior a concentração de sítios ácidos (inversamente ao teor de Mo) maior é a taxa de formação de hidrogênio.

Nas FIG. 4.23, FIG. 4.24 e FIG. 4.25 são apresentados, respectivamente os resultados da taxa de formação dos hidrocarbonetos: eteno, benzeno e naftaleno.

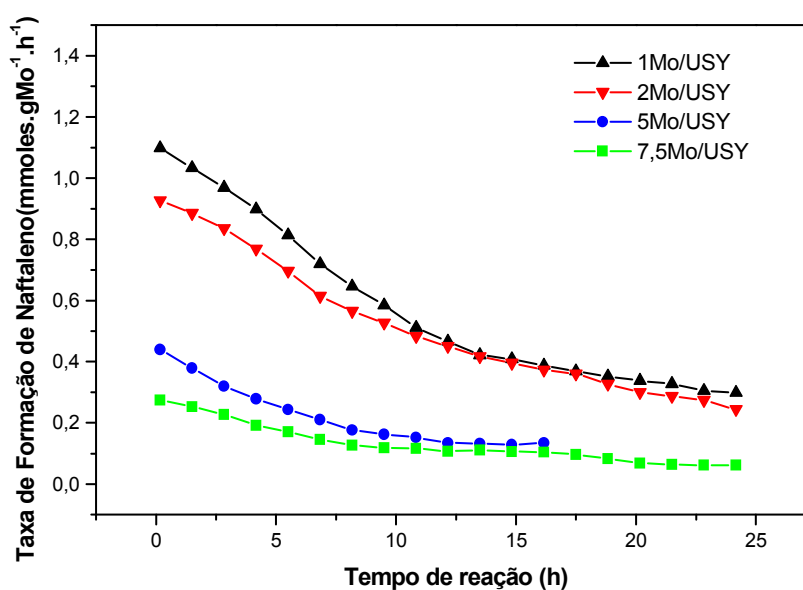


**FIG. 4.23** Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador xMo/USY.



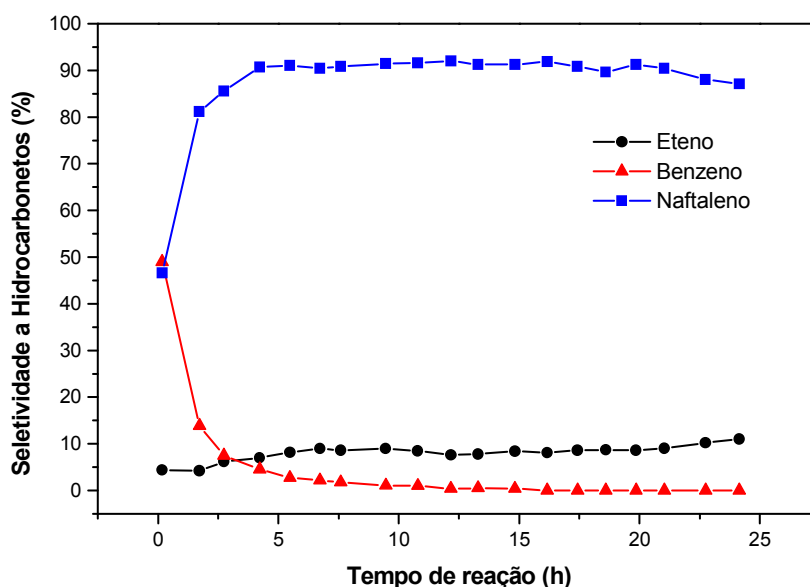
**FIG. 4.24** Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador xMo/USY.

As taxas de formação de produtos hidrocarbonetos (eteno, benzeno e naftaleno), para todas as amostras de catalisador avaliadas, são muito baixas e não compatíveis com as taxas obtidas na formação de hidrogênio. Pode-se concluir então que a formação de coque é bastante severa nesse sistema e que parte do hidrogênio formado possa ser proveniente da decomposição do metano, de acordo com a reação:



**FIG. 4.25** Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador xMo/USY.

A seletividade aos diferentes hidrocarbonetos é apresentada na FIG. 4.26 para a reação sobre o catalisador 2Mo/USY (os resultados das demais amostras são muito próximos e não foram aqui apresentados por simplicidade).

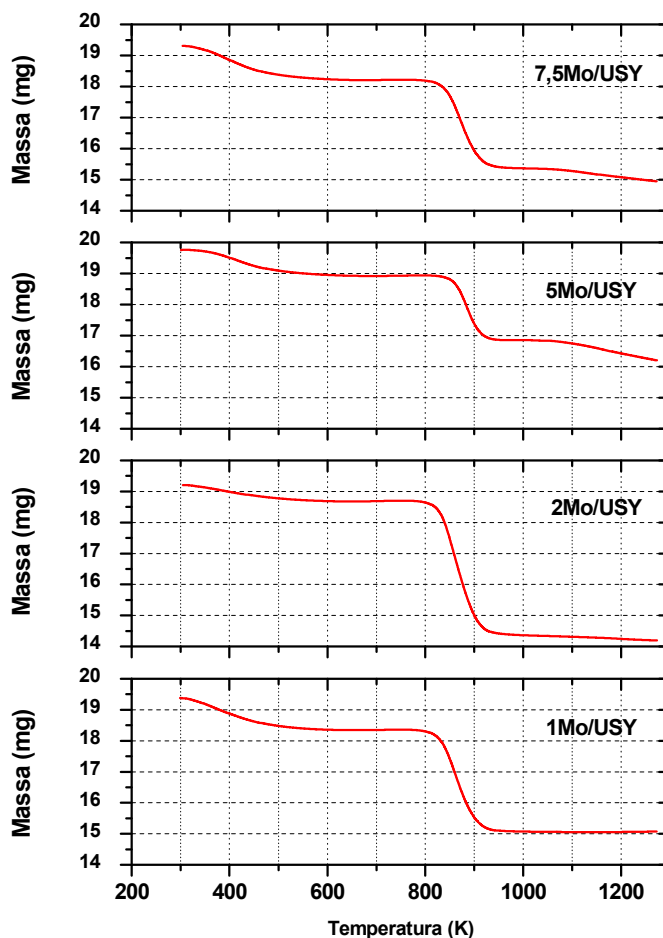


**FIG. 4.26 Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/USY.**

A partir dos resultados obtidos de seletividade a hidrocarbonetos, pode-se observar que nos instantes iniciais da reação são obtidos como produtos o benzeno e o naftaleno em quantidades quase equimoleculares e, em seguida, a seletividade a naftaleno alcança quase a totalidade dos produtos formados. A seletividade a eteno (considerado como intermediário da reação) permanece baixa ao longo de toda a reação.

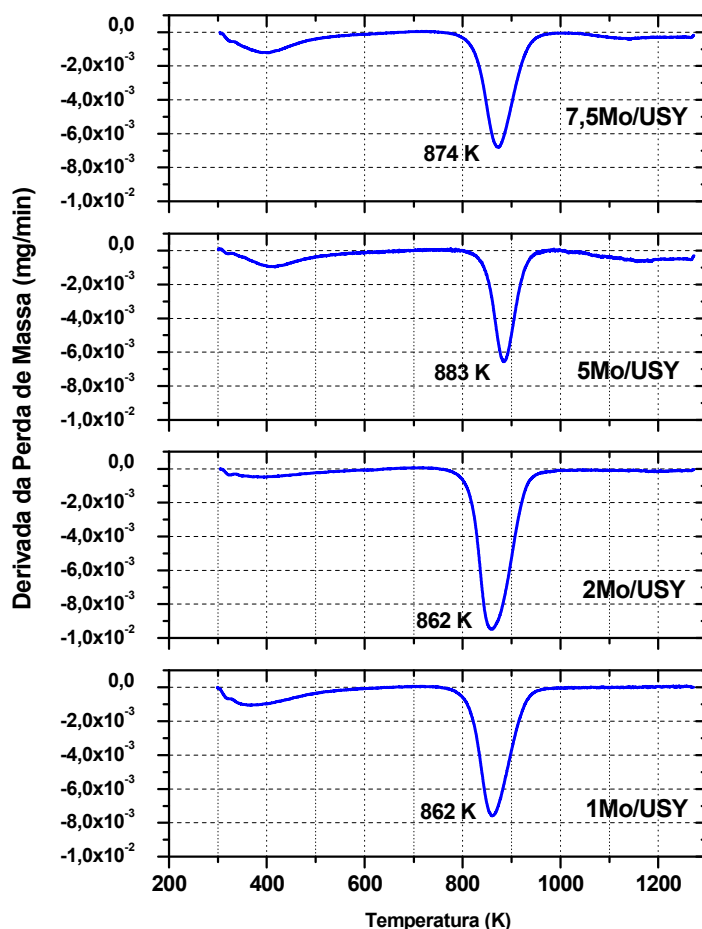
#### 4.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS APÓS TESTE CATALÍTICO

Após avaliação catalítica, os diversos catalisadores foram estudados por termogravimetria visando à determinação da quantidade de coque formada durante a reação. As curvas de perda de massa são apresentadas na FIG. 4.27.



**FIG. 4.27** Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.

A derivada ponto a ponto dos termogramas conduz à obtenção de curvas que, além de fornecerem uma idéia da natureza do coque, permitem também determinar com mais precisão os intervalos onde as perdas de massa ocorrem. Na FIG. 4.28 são apresentadas as derivadas das curvas de perda de massa dos catalisadores pós-reação do sistema xMo/USY. Nas curvas apresentadas são observadas perdas de massa em duas faixas de temperatura. Na primeira, entre 273 a 550 K, a perda de massa pode ser atribuída à água adsorvida nas amostras devido à sua exposição/manipulação na atmosfera. Na segunda, entre 750 a 950 K, a perda de massa está associada à oxidação do coque.



**FIG. 4.28 Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.**

As derivadas das curvas de perda de massa relativas à oxidação do coque (750 a 950 K) apresentam apenas um pico, o que sugere que independentemente do teor de molibdênio, a natureza do coque formado é a mesma em todas as amostras. Na TAB. 4.5 são apresentados os resultados da perda de massa percentual (750 a 950 K) e dados relativos a cada amostra. Nos testes catalíticos foi mantido constante o fluxo de metano ( $13,5 \text{ mL min}^{-1}$ ) correspondendo a uma velocidade espacial de  $135 \text{ L g}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , o que significa dizer, que a massa de molibdênio foi mantida constante e a massa de catalisador utilizado variou em função do teor de molibdênio da amostra.

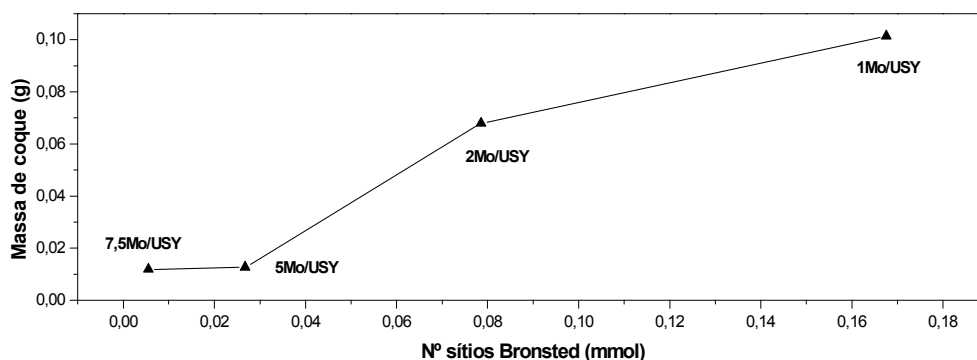
**TAB. 4.5 Teor de coque depositado sobre os catalisadores xMo/USY durante os testes catalíticos.**

| <b>Amostra de catalisador usado</b> | <b>Perda de Massa (%)</b> | <b>Massa de catalisador no teste (g)</b> | <b>Massa de coque no catalisador (g)</b> | <b>Conc. Sítios Brønsted (mmol g cat<sup>-1</sup>)*</b> | <b>Nº de Sítios de Brønsted na amostra (mmol)</b> |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1Mo/USY                             | 16,9                      | 0,60                                     | 0,1014                                   | 0,2793                                                  | 0,1676                                            |
| 2Mo/USY                             | 22,6                      | 0,30                                     | 0,0678                                   | 0,2621                                                  | 0,0786                                            |
| 5Mo/USY                             | 10,5                      | 0,12                                     | 0,0126                                   | 0,2227                                                  | 0,0267                                            |
| 7,5Mo/USY                           | 14,7                      | 0,08                                     | 0,0118                                   | 0,0686                                                  | 0,0055                                            |

\* dados retirados da TAB. 4.4

A partir dos resultados apresentados na TAB. 4.5 pode-se observar que apesar da massa de molibdênio ser mantida constante nos testes (0,006 g), a massa de coque formada sobre os catalisadores diminuiu com o aumento do teor de molibdênio. Já em relação ao número de sítios ácidos de Brønsted nas amostras, pode-se observar, que à medida que este número diminui nas amostras ocorre uma redução na massa de coque formada no catalisador. Na FIG. 4.29 é apresentada graficamente a variação da quantidade de coque formada em relação ao número de sítios ácidos de Brønsted presente em cada amostra.

A concentração de sítios ácidos de Brønsted nas amostras de catalisador parece influir diretamente na quantidade de coque formada sobre as amostras de catalisador, conforme observada na FIG. 4.29. Apenas a amostra 5Mo/USY apresentou resultado inferior, entretanto, o ensaio com essa amostra foi interrompido em 16 horas por razões técnicas, o que explica o observado.



**FIG. 4.29 Quantidade de coque depositada nos catalisadores xMo/USY.**

Considerando-se a mesma natureza do coque formado, independente do teor de molibdênio, a partir do discutido em relação às derivadas das curvas de perda de massa, e que os sítios ácidos de Brønsted são os responsáveis pelo crescimento da cadeia e aromatização, conforme sugerido na literatura (SHU, ICHIKAWA, 2001), é razoável supor que o coque formado nas condições aqui apresentadas seja de natureza poliaromática.

#### 4.2.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A introdução por impregnação de diferentes teores de molibdênio nos catalisadores baseados em zeólita USY teve influência significativa nas propriedades físicas, químicas e texturais dos catalisadores.

Os resultados de caracterização textural evidenciaram uma redução intensa tanto na área específica BET como na microporosidade em todas as amostras analisadas. Esse efeito pode ser atribuído à presença das espécies de molibdênio e de espécies de alumínio fora da rede cristalina no interior dos poros e canais da zeólita causando seu entupimento e/ou bloqueio e conduzindo assim, aos valores de

área específica observados. É curioso observar, que mesmo em teores de molibdênio considerados baixos (2%) essa redução é superior a 40%.

Nos difratogramas de raios-X (FIG. 4.2) é observado um decréscimo na intensidade dos picos de difração com o aumento do teor de molibdênio. Esse decréscimo na intensidade dos picos não ocorre de forma homogênea, que em tal caso poderia ser atribuído a efeitos de absorção dos raios-x pelo óxido de molibdênio. Esse fenômeno, associado à intensa redução na área específica BET e microporosidade e ao aparecimento de bandas de absorção indicativas de espécies de alumínio fora da rede cristalina sugere a ocorrência de perda de cristalinidade da zeólita. Embora os trabalhos publicados na literatura com o catalisador Mo/HZSM-5 (CHEN *et al.*, 1995; SOUZA, 2003) apresentem redução na área específica BET na faixa de 5 a 10% e não haja evidência de perda de cristalinidade, CID *et al.* (1984) observaram perda de cristalinidade, praticamente linear com a introdução de Mo, nos catalisadores de Mo preparados por impregnação da zeólita NaY, comportamento similar ao observado neste trabalho.

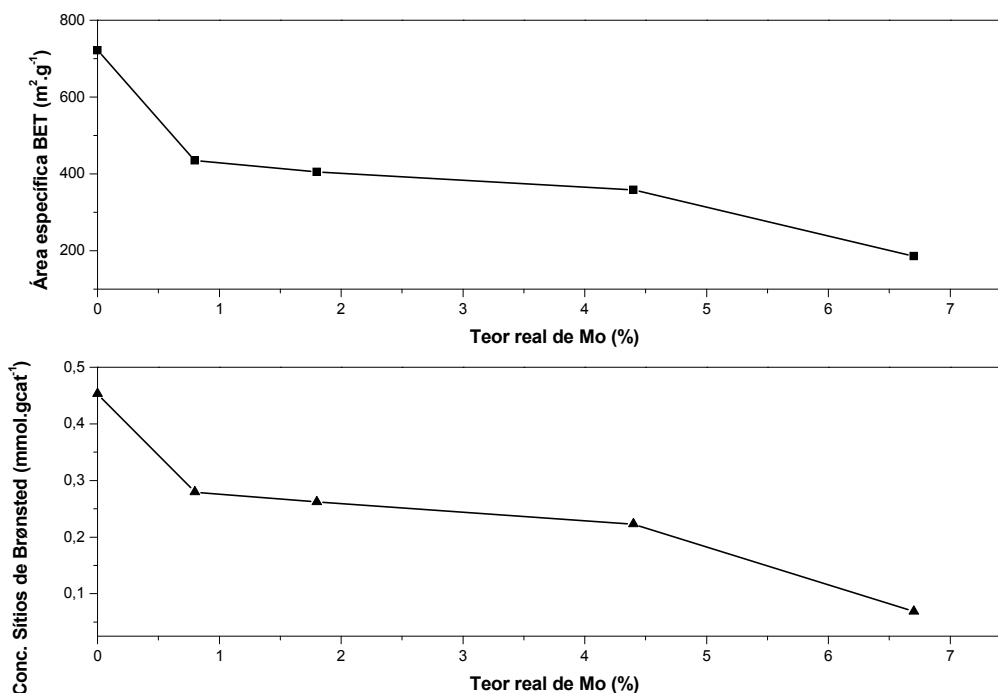
ROCHA (2004) utilizou catalisadores contendo 5% em peso de molibdênio em zeólitas Y de diferentes valores de SAR e teores de sódio. Na análise textural foi observado que as amostras contendo menores valores de SAR, maiores teores de alumínio fora da rede e maiores teores de sódio apresentavam perdas significativamente maiores de micro, meso e macro porosidade.

Parece razoável supor, com base nos resultados apresentados por ROCHA (2004), que a redução tanto na área BET, quanto no volume microporoso e, possível perda significativa de cristalinidade com a introdução de molibdênio por impregnação nas amostras contendo a zeólita USY, seja devido, entre outros fatores, ao baixo valor de SAR e alto teor de sódio da zeólita.

A boa dispersão do molibdênio na zeólita USY, com espécies de óxido de molibdênio predominantemente monoméricas, conforme evidenciado pelas análises de UV-vis DRS, é promovida pela presença dos sítios ácidos de Brønsted. Na quantificação dos sítios ácidos de Brønsted por espectroscopia na região do IV foi observado que a concentração desses sítios diminuía com o aumento de teor de molibdênio. Tal resultado está de acordo com a literatura (BORRY III *et al.*, 1999),

uma vez que na etapa de calcinação as espécies de molibdênio migram para o interior dos poros e canais da zeólita e trocam com os grupos hidroxila (sítios ácidos de Brønsted). Entretanto, comparando esses resultados com a variação da área BET, para as amostras contendo diferentes teores de molibdênio (FIG. 4.30), observa-se que o comportamento é bastante similar.

A associação dos resultados obtidos que indicam uma forte interação das espécies de molibdênio com a zeólita, a redução significativa da área BET, aparecimento de alumínio fora da rede cristalina da zeólita e redução da cristalinidade, sugere que parte dos sítios ácidos de Brønsted é trocada com as espécies de molibdênio e parte pode tornar-se inacessível aos reagentes.



**FIG. 4.30 Comparação da área específica BET e número de sítios ácidos de Brønsted para as amostras com diferentes teores de molibdênio.**

Essa intensa interação do molibdênio com a zeólita e os sítios ácidos de Brønsted vem, também, influenciar na formação da espécie ativa de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. No

estudo da etapa de redução/carburação das amostras sob a forma óxido, foi observado o deslocamento das curvas de redução para temperaturas maiores quanto menor o teor de molibdênio presente e como consequência, também, as curvas de carburação (FIG. 4.20), provavelmente em função da intensa interação do molibdênio com a zeólita.

A metodologia de preparação de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C com programação de temperatura, desenvolvida por LEE, OYAMA, BOUDART (1987) visa à obtenção do carbeto mássico com alta área superficial e baixa contaminação da superfície por carbono polimérico (grafítico), que ocorre devido à decomposição do metano segundo a reação:



Nesse trabalho, a partir de cálculos termodinâmicos foi obtida uma temperatura final ótima de carburação de 930 K a uma taxa de aquecimento de 30 K h<sup>-1</sup> e concentração de metano de 20%. Pelos perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO das amostras de catalisador obtidas nesta tese (FIG. 4.20) na temperatura de 930 K ou mesmo de 973 K, utilizada nos testes catalíticos a mesma utilizada pela maioria dos autores (XU, LIN, 1997; LIU *et al.*, 1999, BORRY III *et al.*, 1999; MA *et al.*, 2000), a etapa de carburação estaria ocorrendo a uma taxa ainda muito baixa. Em consequência, as espécies de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C devem estar sendo formadas lentamente e com possível presença de carbono grafítico recobrindo a superfície.

Mesmo assim, os catalisadores formados apresentam alta conversão de metano nos instantes iniciais da reação (próximo do valor de 12% dado pela termodinâmica para esta reação na temperatura de 973 K), entretanto, a alta formação de coque é responsável pela desativação dos catalisadores em aproximadamente cinco horas de reação (FIG. 4.21).

Esse comportamento é similar ao observado nas reações de craqueamento de frações pesadas de hidrocarbonetos sobre catalisadores baseados em zeólitas USY trocadas com terras raras, em que a alta acidez é responsável pela alta atividade inicial do catalisador, mas, também, uma rápida desativação pela formação de coque (CHENG *et al.*, 1998).

A utilização dos catalisadores de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/USY na reação de acoplamento não oxidativo do metano não possibilitou maior geração de etileno e hidrocarbonetos alifáticos do que o catalisador  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5. Nos instantes iniciais da reação são obtidos como produtos o benzeno e o naftaleno em quantidades quase equimoleculares e, em seguida, a seletividade a naftaleno alcança quase a totalidade dos produtos formados. A seletividade a eteno permanece baixa ao longo de toda a reação.

Esse perfil de formação de produtos se aproxima bastante da reação homogênea, não catalisada, o que corrobora a afirmação de BORRY III *et al.* (1998) de que o catalisador a ser utilizado nesta reação deve ser capaz de restringir e direcionar o crescimento de cadeia de forma a ter rendimentos superiores aos obtidos na reação homogênea, além de ser estável nas condições severas de redução/carburação da reação de desidroaromatização do metano.

O sistema de poros e cavidades, além da alta acidez de Brønsted da zeólita USY foram responsáveis pela intensa formação de coque, provavelmente de natureza poliaromática.

#### 4.3 INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE PALÁDIO AO SISTEMA Mo/USY

Nesta parte são avaliados os resultados obtidos para as amostras 1Pd/USY e 1Pd2Mo/USY e, comparativamente, para as amostras USY e 2Mo/USY.

##### 4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES NA FORMA ÓXIDO

###### 4.3.1.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

Os valores obtidos para as medidas de área específica BET e de volume de poros são apresentadas na TAB. 4.6. Os valores de redução de área e de volume de poros foram calculados descontando-se a massa de óxido metálico (Mo e/ou Pd) não porosa.

A partir dos resultados observa-se que, comparativamente à adição de molibdênio por impregnação (TAB. 4.1), a adição de paládio acarreta em menores valores de redução tanto de área específica quanto de volume microporoso. Enquanto a amostra 1Pd/USY apresenta uma redução de área de 23,6% na amostra de 1Mo/USY a redução é de 38,9%.

**TAB. 4.6 Área específica e volume de poros das amostras  
Pd-Mo/USY na forma óxido.**

| <b>Amostra</b> | <b>Área BET<br/>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Redução.<br/>Área BET</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Redução de Vol. de Microporos</b> |
|----------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| USY            | 722                                                | ---                            | 0,3318                                                          | ---                                    |
| 1Pd/USY        | 545                                                | 23,6                           | 0,2498                                                          | 23,8                                   |
| 2Mo/USY        | 405                                                | 42,1                           | 0,1846                                                          | 42,6                                   |
| 1Pd2Mo/USY     | 448                                                | 35,3                           | 0,2055                                                          | 35,4                                   |

Na amostra 1Pd2Mo/USY, também foram obtidos valores menores de redução de área específica e volume microporoso que na amostra 2Mo/USY, apesar do teor metálico total ser superior. Esse comportamento sugere que a introdução do paládio possa, de certa forma, diminuir o entupimento e/ou bloqueio de poros e canais da zeólita que ocorre durante a síntese da amostra 2Mo/USY.

#### 4.3.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As amostras foram analisadas após a etapa de calcinação por fluorescência de raios-X e os resultados da composição ponderal de seus óxidos é apresentada na TAB. 4.7.

**TAB. 4.7 Composição das amostras Pd-Mo/USY na forma óxido por fluorescência de raios-X.**

| Amostra    | %Pd | %MoO <sub>3</sub> | %Mo | %Na <sub>2</sub> O | %Al <sub>2</sub> O | %SiO <sub>2</sub> | Si/Al | SAR |
|------------|-----|-------------------|-----|--------------------|--------------------|-------------------|-------|-----|
| USY        | --- | ---               | --- | 4,2                | 21,5               | 74,4              | 2,9   | 5,9 |
| 1Pd/USY    | 1,1 | ---               | --- | 4,3                | 21,7               | 72,9              | 2,9   | 5,7 |
| 1Pd2Mo/USY | 1,1 | 3,7               | 2,4 | 4,3                | 21,5               | 69,5              | 2,7   | 5,5 |

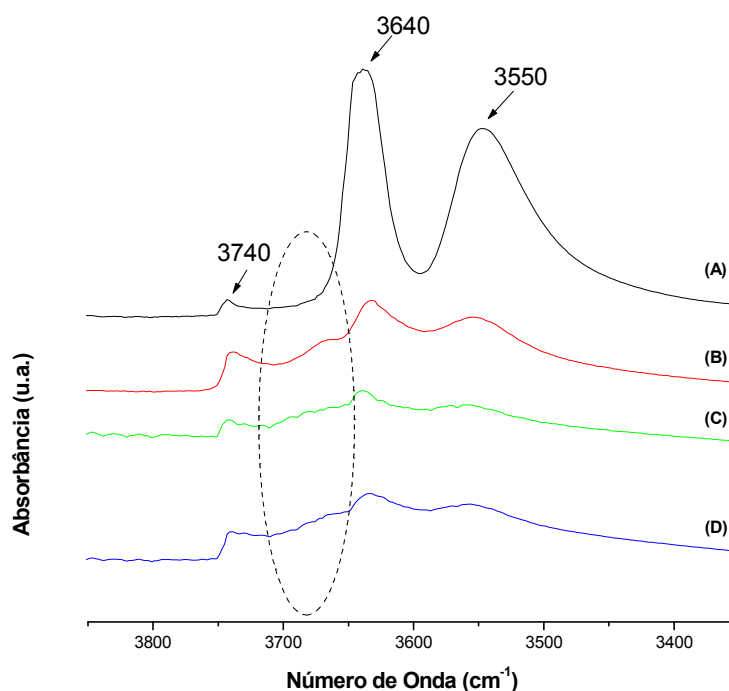
Os valores obtidos estão de acordo com o esperado para essas amostras.

#### 4.3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Modificações promovidas pela adição de paládio foram avaliadas por espectroscopia de absorção no infravermelho. Os espectros na região de vibrações dos grupamentos OH (3850 a 3350 cm<sup>-1</sup>) das amostras de catalisador do sistema Pd-Mo/USY sob a forma óxido e da zeólita USY de partida são apresentados na FIG. 4.31.

Os grupos OH em ponte –Si(OH)Al- de alta frequência e os de baixa frequência, atribuídos às bandas em 3640 cm<sup>-1</sup> e em 3550 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, apresentam redução em suas bandas, indicando a provável ocupação tanto pelas espécies de molibdênio quanto pelas espécies de paládio. Entretanto, parece ocorrer uma redução um pouco menor nessas bandas quando da presença do paládio.

Uma outra alteração observada foi um pequeno aumento na concentração dos grupamentos silanóis terminais, atribuído à banda em 3740 cm<sup>-1</sup>, quando da presença do paládio nas amostras, o que não é observado nas amostras xMo/USY apresentadas anteriormente na FIG. 4.16.



**FIG. 4.31 Espectro de infravermelho na região dos grupamentos OH:**

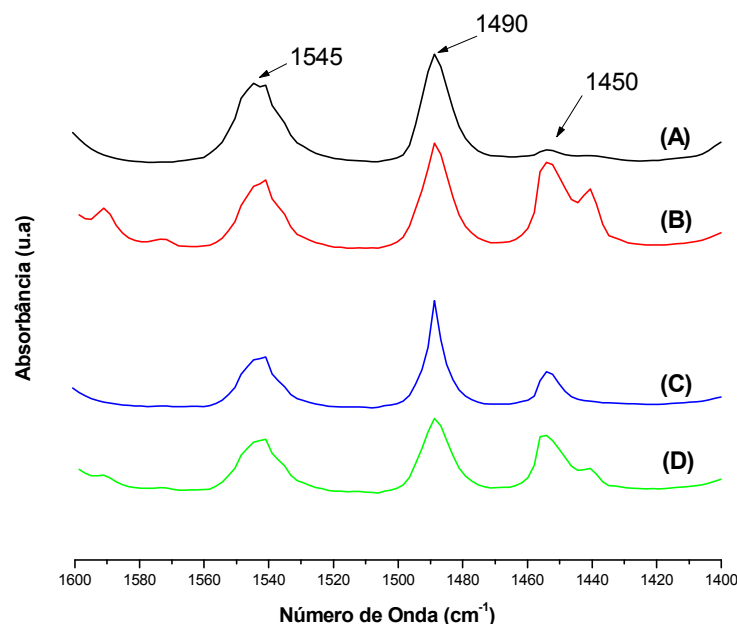
**(A) USY, (B) 1Pd/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 1Pd2Mo/USY.**

Em relação à presença de alumínio fora da rede, atribuída a banda larga na região de  $3680\text{-}3690\text{ cm}^{-1}$  (destacada no gráfico), esta também parece estar presente nos espectros das amostras contendo paládio.

No estudo da interação das espécies de molibdênio com os sítios ácidos, foi utilizada a espectroscopia na região do IV com o emprego de piridina como molécula sonda. Os espectros na região de vibrações do anel piridínico ( $1600\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ ) das amostras do sistema Pd-Mo/USY e da zeólita de partida são apresentados na FIG. 4.32 e, os resultados da quantificação dos sítios ácidos das amostras pela metodologia de EMEIS, (1993) são apresentados na TAB. 4.8.

A amostra 1Pd/USY em comparação com a zeólita de partida USY, pelos espectros apresentados na FIG. 4.32 e resultados da TAB. 4.8, pode-se observar: uma diminuição de cerca de 25% na intensidade da banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$ , indicativa dos sítios de Brønsted, e o aparecimento da banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , indicativa dos sítios de Lewis. Muito embora, a visualização da banda indicativa dos sítios de

Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) esteja prejudicada pela presença da banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento dessa banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$  e também de outra de pequena intensidade em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , nas amostras contendo paládio pode ser indicativo da interação com esse cátion.



**FIG. 4.32** Espectro de infravermelho das amostras com piridina adsorvida: (A) USY, (B) 1Pd/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 1Pd2Mo/USY.

Em relação às amostras 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY, em comparação com a zeólita de partida USY, observa-se uma diminuição na intensidade da banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$ , indicativa dos sítios de Brønsted (42 e 36% respectivamente) valores próximos, apesar de teores metálicos totais diferentes.

Quanto aos sítios de Lewis dessas amostras, as intensidades parecem ligeiramente maiores nas amostras contendo paládio.

**TAB. 4.8 Concentração dos sítios ácidos das amostras Pd-Mo/USY.**

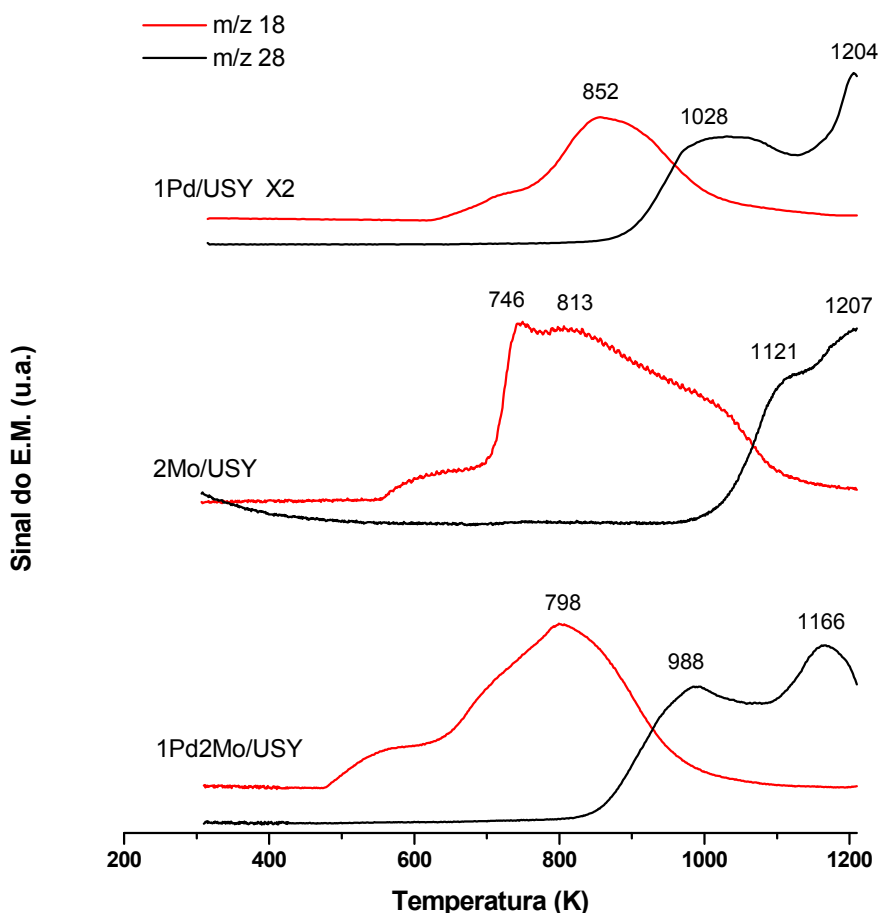
| <b>Amostra</b> | <b>Conc. sítios de Brønsted</b><br>(mmol g cat <sup>-1</sup> ) | <b>Conc. sítios de Lewis</b><br>(mmol g cat <sup>-1</sup> ) |
|----------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| USY            | 0,4531                                                         | 0,0120                                                      |
| 1Pd/USY        | 0,3397                                                         | 0,1315                                                      |
| 2Mo/USY        | 0,2621                                                         | 0,0496                                                      |
| 1Pd2Mo/USY     | 0,2891                                                         | 0,0980                                                      |

Comparando-se a redução percentual na concentração dos sítios ácidos de Brønsted ocorrida devida à incorporação de paládio ao sistema Mo/USY, pode-se observar que os valores são bem próximos da redução observada tanto no valor da área específica BET, quanto no volume microporoso das amostras (TAB. 4.6). Esse comportamento concorda com o observado para o sistema Mo/USY contendo diferentes teores de molibdênio (FIG. 4.30) e sugere que parte dos sítios ácidos de Brønsted é trocada com as espécies de molibdênio e/ou paládio e parte pode tornar-se inacessível aos reagentes.

#### 4.3.1.4 CARBURAÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (TPC)

O estudo da etapa de redução e/ou carburação das amostras de catalisador na forma óxido 1Pd/USY e 1Pd2Mo/USY foi conduzido conforme descrito anteriormente. Os perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO para as amostras são apresentados na FIG. 4.33.

A utilização do paládio nesse sistema teve como objetivo verificar a possibilidade de diminuição da temperatura de redução do MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> e assim, verificar também, a possibilidade de efetuar carburação das amostras em temperaturas inferiores à observada no sistema xMo/USY.



**FIG. 4.33 Perfis de formação de  $H_2O$  e  $CO$  durante a etapa de carburação das amostras de catalisador Pd-Mo/USY na forma óxido.**

No ensaio conduzido com a amostra 1Pd/USY os sinais dos íons aqui representados foram multiplicados por 2, para uma melhor visualização. No perfil de formação de  $H_2O$ , observa-se um pico na faixa de 700 a 1000 K e máximo em 852 K, indicativo da etapa de redução de  $PdO \rightarrow Pd^0$ . No perfil de formação de  $CO$  é observado um pico iniciando em 900 K com um máximo em 1028 K, que provavelmente está associado à reação de reforma do metano na presença da  $H_2O$  formada na etapa de redução. Não é esperada a formação de carvão, pois essa reação não ocorre em espécies de paládio, de acordo com OYAMA, KIEFER (1992).

Nos perfis obtidos para a amostra 1Pd2Mo/USY pode-se observar que o pico de formação de H<sub>2</sub>O é deslocado para temperaturas menores iniciando em 620 K e terminando em 960 K, apresentando um ombro próximo a 700 K e um máximo em 798 K. O perfil do íon m/z=28, indicativo da formação de CO, também sofre um deslocamento para temperaturas menores iniciando em 830 K e com um primeiro máximo em 988 K.

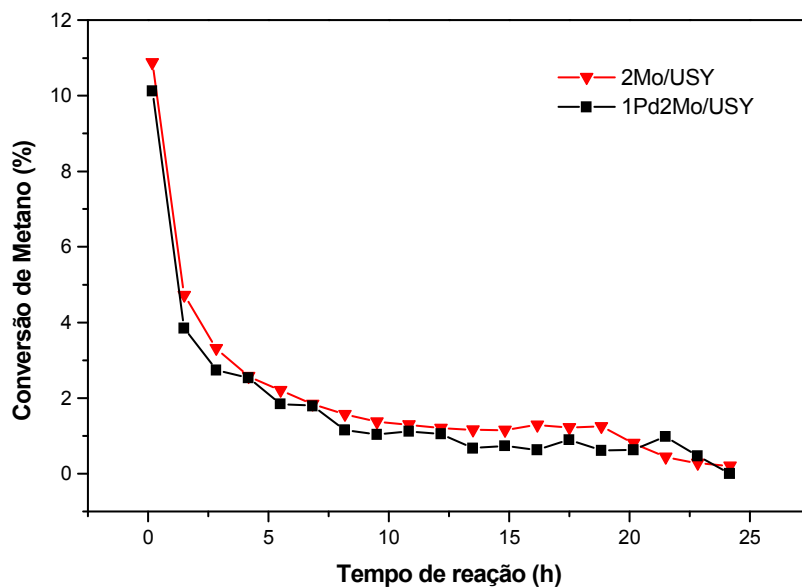
Comparando os perfis das amostras 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY observa-se, que com a adição do paládio ao sistema, a etapa de redução dos óxidos foi, realmente, deslocada para temperaturas menores, principalmente, terminando em temperaturas menores. Entretanto, a formação de CO na amostra 1Pd2Mo/USY mantém um perfil bastante similar ao observado na amostra 1Pd/USY (em que só ocorre a reação de reforma do metano e não carburação). Embora, provavelmente, as duas reações de reforma e carburação estejam ocorrendo simultaneamente, os perfis de CO obtidos parecem indicar uma maior importância da reação de reforma para a amostra 1Pd2Mo/USY do que para a 2Mo/USY.

#### 4.3.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO SISTEMA Pd-Mo/USY

Os catalisadores contendo paládio foram avaliados na reação de acoplamento não oxidativo do metano, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2.8.

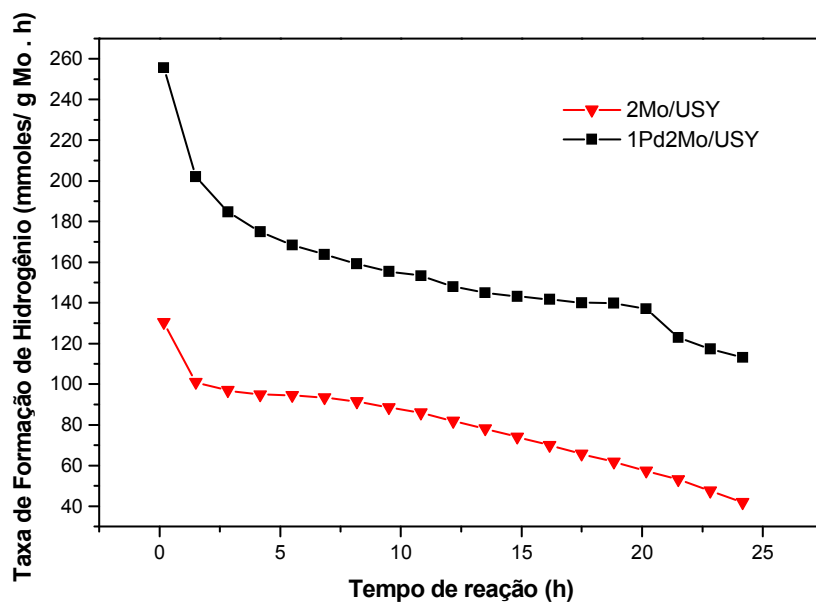
Na FIG. 4.34 são apresentados os resultados de conversão do metano na presença dos catalisadores 1Pd2Mo/USY e, comparativamente, 2Mo/USY. O catalisador 1Pd/USY não apresentou valores detectáveis de conversão e por essa razão não foi apresentado.

Muito embora, fosse esperado que a adição de paládio ao catalisador 2Mo/USY promovesse a hidrogenação do coque e, com isso, o catalisador levasse mais tempo para desativar, pelos resultados apresentados na FIG. 4.34, pode-se observar que a conversão de metano foi praticamente igual para as duas amostras. A presença do paládio não alterou o perfil de desativação rápida do catalisador.



**FIG. 4.34** Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.

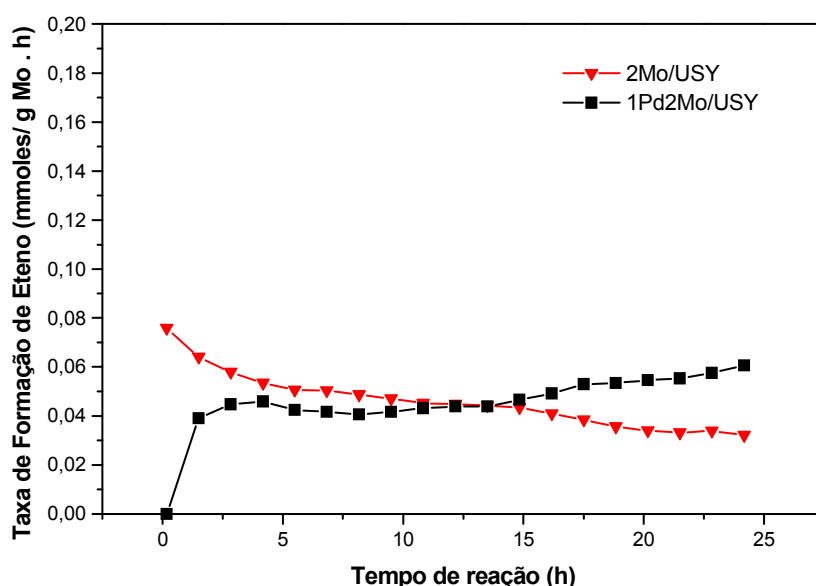
Na FIG. 4.35 são apresentados os resultados da taxa de formação de hidrogênio durante a reação sobre as amostras de catalisador 1Pd2Mo/USY e comparativamente 2Mo/USY.



**FIG. 4.35** Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.

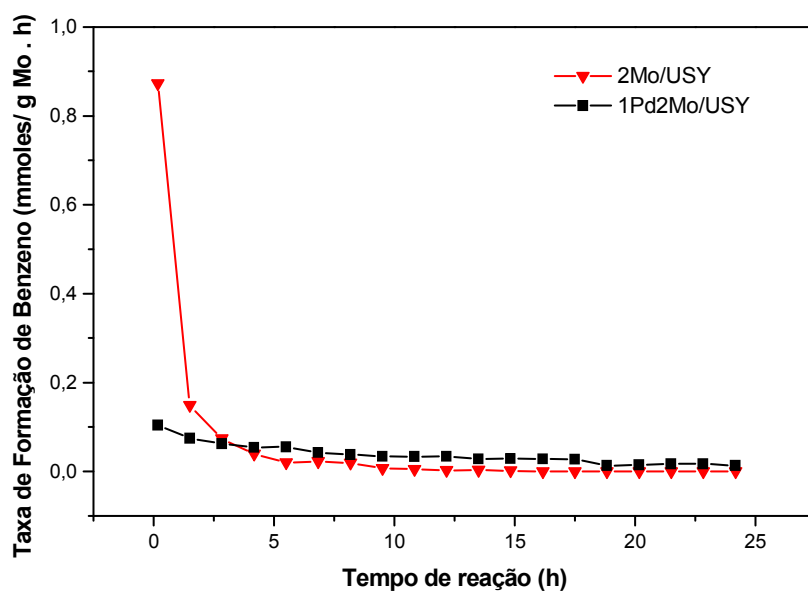
A taxa de formação de hidrogênio no catalisador 1Pd2Mo/USY foi superior à observada no catalisador 2Mo/USY, os valores quase duplicaram. Esse comportamento é provavelmente devido ao poder hidrogenante/desidrogenante do paládio como metal nobre. Como a conversão de metano é a mesma para as duas amostras, essa maior taxa de formação de hidrogênio sugere diferenças em seletividade aos produtos formados entre as duas amostras de catalisador.

Nas FIG. 4.36, FIG. 4.37 e FIG. 4.38 são apresentados, respectivamente os resultados da taxa de formação dos hidrocarbonetos: eteno, benzeno e naftaleno.

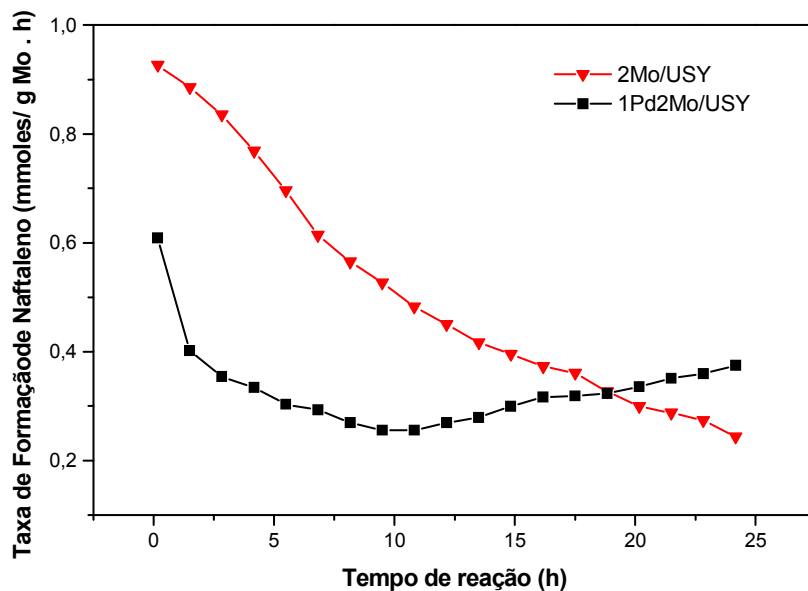


**FIG. 4.36 Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.**

Apesar de algumas pequenas diferenças entre as duas amostras de catalisador nas taxas de formação de hidrocarbonetos (eteno, benzeno e naftaleno) elas são muito baixas e não compatíveis com as taxas obtidas na formação de hidrogênio. Conforme visto no item 4.2.2, a formação de coque é bastante severa nesse sistema. Com a adição de paládio não foi possível alterar esse comportamento.



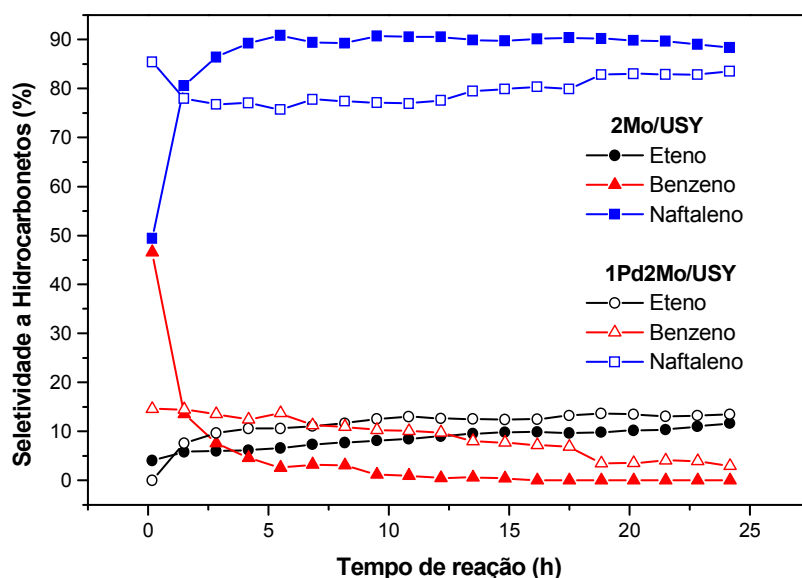
**FIG. 4.37** Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.



**FIG. 4.38** Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.

A seletividade aos diferentes hidrocarbonetos é apresentada na FIG. 4.39 comparativamente para as amostras 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que o mesmo perfil de seletividade a hidrocarbonetos é obtido para a reação sobre os dois catalisadores. As diferenças encontram-se nos instantes iniciais da reação, sobre 2Mo/USY são obtidos benzeno e naftaleno em quantidades quase equimoleculares e sobre 1Pd2Mo/USY os percentuais de seletividade permanecem constantes durante todo o tempo.



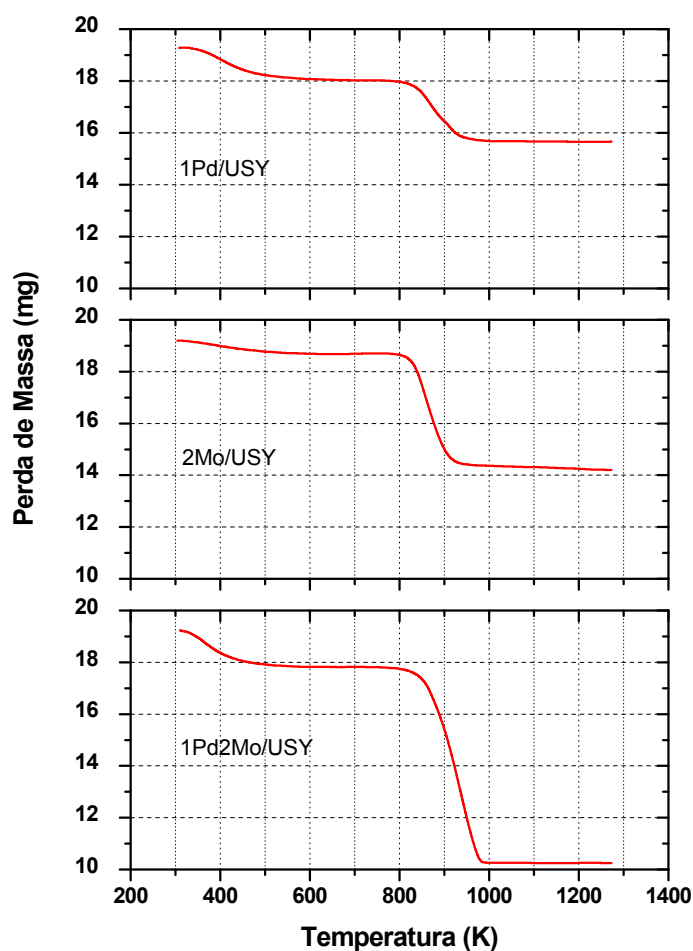
**FIG. 4.39 Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY.**

#### 4.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS APÓS TESTE CATALÍTICO

Na avaliação da quantidade e natureza do coque formado durante a reação, os catalisadores 1Pd/USY, 1Pd2Mo/USY e 2Mo/USY, após avaliação catalítica, foram analisados por termogravimetria. As curvas de perda de massa dos catalisadores são apresentadas na FIG. 4.40.

Na FIG. 4.41 são apresentadas as curvas das derivadas ponto a ponto dos termogramas dos catalisadores pós-reação.

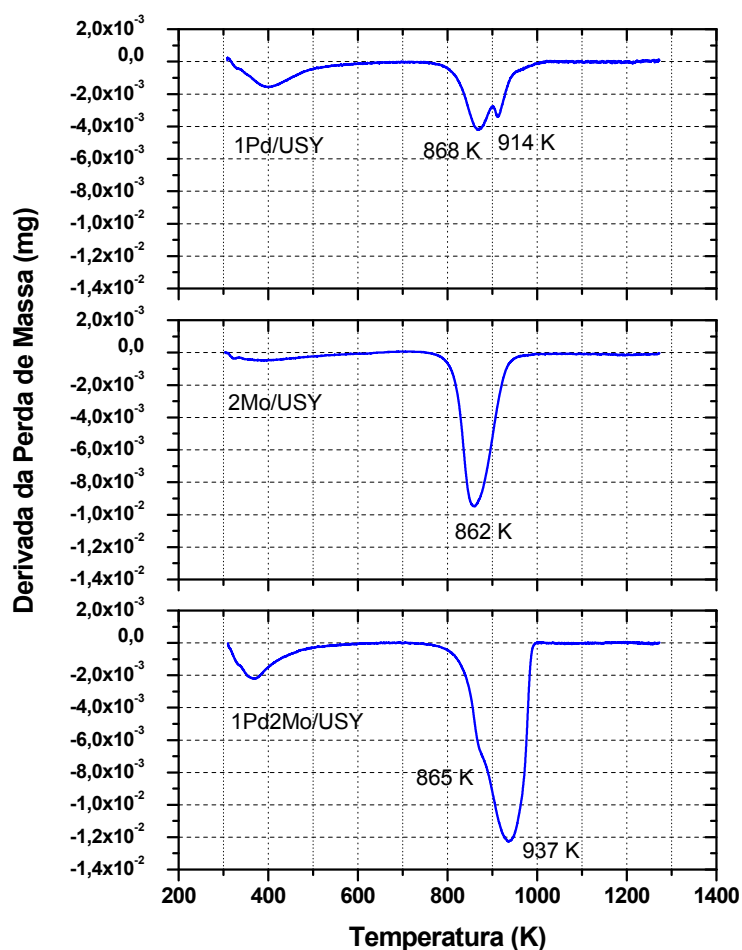
Nas curvas apresentadas são observadas perdas de massa em duas faixas de temperatura. Na primeira, entre 273 a 550 K, a perda de massa pode ser atribuída à água adsorvida nas amostras devido à sua exposição/manipulação na atmosfera. Na segunda, entre 750 a 1000 K, a perda de massa está associada à oxidação do coque.



**FIG. 4.40** Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.

Enquanto que nas amostras xMo/USY (FIG. 4.28) as curvas das derivadas dos termogramas relativas à oxidação do coque (750 a 1000 K) apresentam apenas um

pico, sugerindo a mesma natureza do coque formado, independentemente do teor de molibdênio presente, com a introdução do paládio no sistema é observado um segundo pico, sugerindo o aparecimento de uma segunda espécie de coque de natureza distinta.



**FIG. 4.41** Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores pós reação.

Na amostra 1Pd/USY, embora a conversão na reação sobre este catalisador tenha sido muito baixa, a curva da derivada de seu termograma apresentou dois picos relativos à oxidação de coque. Um primeiro pico com máximo em 868 K e um segundo com máximo em 914 K. Esses valores são próximos aos obtidos por DEROUANE-ABD HAMID *et al.* (2000) no estudo por termogravimetria do coque

formado sobre o catalisador  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5, em que os autores obtiveram dois picos nas faixas de 803 a 873 K (máximos em 843 K) e 873 a 1003 K (máximo em 893 K), que designaram como de queima de coque de baixa e alta temperaturas, respectivamente.

Em relação à amostra 1Pd2Mo/USY, na curva de derivada de seu termograma foi obtido um pico com máximo em 937 K e um ombro em 865 K, sugerindo, também, a presença de coque de duas naturezas distintas. Comparando as curvas relativas às amostras 2Mo/USY e 1Pd2Mo/USY, observa-se nas duas amostras um pico ou ombro próximo de 860 K, provavelmente referente à presença de coque de natureza poliaromática, conforme discutido no item 4.2.3 desta tese.

Na TAB. 4.9 são apresentados os resultados da perda de massa percentual (750 a 1000 K) de cada amostra.

**TAB. 4.9 Teor de coque depositado sobre os catalisadores Pd-Mo/USY durante os testes catalíticos.**

| <b>Amostra de catalisador usado</b> | <b>Máximo do pico (K)</b> |     | <b>Perda de Massa (%)</b> |     |
|-------------------------------------|---------------------------|-----|---------------------------|-----|
| 1Pd/USY                             | 868                       | 914 | 8,5                       | 3,8 |
| 2Mo/USY                             | 862                       | --- | 22,6                      | --- |
| 1Pd2Mo/USY                          | 865<br>(ombro)            | 937 | 39,3                      |     |

Pelos resultados apresentados na TAB. 4.9 observa-se que, na amostra 1Pd2Mo/USY, embora não tenha sido possível calcular a participação de cada “natureza de coque” no percentual total, a quantidade de coque formada é de cerca de 70% superior a formada sobre o catalisador 2Mo/USY.

#### 4.3.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com a introdução do paládio ao sistema Mo/USY era esperado um melhor desempenho do catalisador, com a etapa de redução sendo favorecida. Além disso, esperava-se que o paládio fosse capaz, em condições de reação, de hidrogenar o coque formado promovendo assim uma maior estabilidade do catalisador. Entretanto, os resultados observados não foram como o esperado.

Nos catalisadores contendo paládio a redução na área específica BET e no volume de microporos foi inferior à observada nos catalisadores Mo/USY. Embora o paládio, como o molibdênio, interaja com os sítios ácidos de Brønsted da zeólita USY, na presença do paládio observa-se uma redução menor na concentração dos sítios ácidos de Brønsted. Acredita-se, que o paládio possa, de alguma forma, diminuir a interação molibdênio-zeólita e com isso diminuir a migração para o interior dos poros e cavidades da zeólita reduzindo seu bloqueio e entupimento.

O paládio apresentou interação com a zeólita USY, conforme evidenciada pela alta temperatura de redução  $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$  (amostra 1Pd/USY na FIG. 4.33) se comparada com o comportamento na redução em outros suportes como alumina (BALDANZA, 1997; MIGLIOLI, 2000). Mas, a utilização do paládio como promotor no catalisador 1Pd2Mo/USY propiciou o deslocamento da redução  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  para temperaturas menores. O efeito promotor do paládio na redução do  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^{+4}$  no catalisador 1Pd<sub>x</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudado por BALDANZA (1997). Essa autora observou, para diferentes teores de Mo, uma sensível diminuição da temperatura do pico de menor temperatura de redução e a permanência inalterada da temperatura do pico de maior temperatura, diminuindo apenas em intensidade, tal comportamento foi atribuído ao derramamento de hidrogênio “spillover”. Entretanto, esse efeito não foi observado na amostra 1Pd2Mo/USY preparada nesta tese.

Em relação à etapa de carburação da amostra 1Pd2Mo/USY, a formação de CO iniciou em temperaturas mais baixas, mas, não há evidências de que a carburação tenha sido deslocada para temperatura mais baixa (mais próxima da obtida na formação do  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  mássico  $\sim 930\text{ K}$  onde não há interação com o suporte). Pois, como discutido, anteriormente, no item 4.3.1.4, o perfil de formação de CO dessa amostra é bastante similar ao observado na amostra 1Pd/USY (em que só ocorre a

reação de reforma do metano e não carburação). Como, provavelmente, as duas reações de reforma e carburação estejam ocorrendo simultaneamente, os perfis de CO obtidos parecem indicar uma maior importância da reação de reforma para a amostra 1Pd2Mo/USY do que para a 2Mo/USY.

Todos esses fatores não vieram a contribuir para um melhor desempenho do sistema catalítico na reação de acoplamento do metano. A introdução do paládio no sistema Mo/USY não foi capaz de alterar/reduzir o perfil de desativação rápida observada.

O comportamento de melhora na estabilidade foi observado por CHEN *et al.* (1996) com a adição de 1% Pt ao catalisador 2%Mo/HZSM-5, em que os autores estudaram o coque formado por análise térmica (termogravimetria e termo-diferencial) e verificaram formação de coque de menor temperatura de oxidação e em menor quantidade do que no catalisador sem platina, o que sugere a hidrogenação de parte do coque formado durante a reação pela platina.

O poder hydrogenante dos metais nobres, sugerido por CHEN *et al.* (1996), capaz de reduzir a quantidade de coque formado, não foi observado neste trabalho com a introdução do paládio. Inclusive, nas reações conduzidas por um período de 24 horas sobre o catalisador 1Pd2Mo/USY, cerca de 70% a mais de coque foi formado do que sobre o catalisador 2Mo/USY sob as mesmas condições. Esse comportamento pode ter ocorrido devido à metodologia utilizada no preparo dos catalisadores Pd-Mo/USY, (item 3.2.1 desta tese) em que a zeólita USY foi impregnada, simultaneamente, com as soluções dos sais precursores metálicos (Mo seguida de Pd) e só então, procedida uma etapa única de calcinação. Desta forma, pode ter ocorrido uma competição entre as duas espécies metálicas pelos sítios de adsorção na zeólita suporte.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO SÍLICA/ALUMINA DAS ZEÓLITAS DESALUMINIZADAS NO SISTEMA Mo/ADZ E Pd-Mo/ADZ

Nesta parte são analisados os resultados obtidos para as amostras 2Mo/ADZ e 1Pd2Mo/ADZ preparadas a partir das três zeólitas ADZ com diferentes razões sílica/alumina (SAR).

##### 4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES NA FORMA ÓXIDO

###### 4.4.1.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

Os valores obtidos para as medidas de área específica BET e de volume de poros são apresentadas na TAB. 4.10. Os valores de redução de área e de volume de poros foram calculados descontando-se a massa de óxido metálico (Mo e Pd) não porosa.

**TAB. 4.10 Área específica e volume de poros das amostras das séries Mo/ADZ e Pd-Mo/ADZ na forma óxido.**

| <b>Amostra</b> | <b>Área BET<br/>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Redução.<br/>Área BET</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Redução de<br/>Volume de Microporos</b> |
|----------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| ADZ1           | 729                                                | ---                            | 0,3254                                                          | ---                                          |
| 2Mo/ADZ1       | 693                                                | 2,00                           | 0,3106                                                          | 1,60                                         |
| 1Pd2Mo/ADZ1    | 680                                                | 2,68                           | 0,3036                                                          | 2,66                                         |
| ADZ2           | 763                                                | ---                            | 0,3341                                                          | ---                                          |
| 2Mo/ADZ2       | 717                                                | 3,12                           | 0,3159                                                          | 2,52                                         |
| 1Pd2Mo/ADZ2    | 707                                                | 3,33                           | 0,3071                                                          | 4,10                                         |
| ADZ3           | 799                                                | ---                            | 0,3606                                                          | ---                                          |
| 2Mo/ADZ3       | 774                                                | 0,13                           | 0,3482                                                          | 0,45                                         |
| 1Pd2Mo/ADZ3    | 728                                                | 4,94                           | 0,3263                                                          | 5,59                                         |

A partir dos resultados observa-se que tanto a introdução de molibdênio como de paládio/molibdênio acarretaram em reduções de área específica BET e volume de microporos bastante inferiores aos valores obtidos com as amostras contendo a zeólita USY. É interessante observar que os valores de redução de área BET e de volume de microporos obtidos para as amostras preparadas com as zeólitas ADZ são próximos dos valores reportados na literatura (CHEN *et al.*, 1995) para os catalisadores contendo 2 a 5% Mo em HZSM-5.

O comportamento observado com a introdução de paládio nas amostras contendo a zeólita USY, de menor redução tanto na área específica como no volume microporoso (TAB. 4.6), não foi observado nas amostras 1Pd2Mo/ADZ.

#### 4.4.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As amostras foram analisadas após a etapa de calcinação por fluorescência de raios-X e os resultados da composição ponderal de seus óxidos é apresentada na TAB. 4.11.

As zeólitas ADZ utilizadas nessa parte do estudo foram obtidas de acordo com metodologia descrita no item 3.1.1 desta tese. De forma resumida, as amostras foram obtidas a partir de uma amostra de zeólita Y comercial na forma sódica, que passou por processo de troca iônica com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , calcinação a 573 K, seguida de tratamentos combinados (tratamentos hidrotérmicos seguidos de lixiviação ácida, em série) e posterior troca iônica para retirada de sódio.

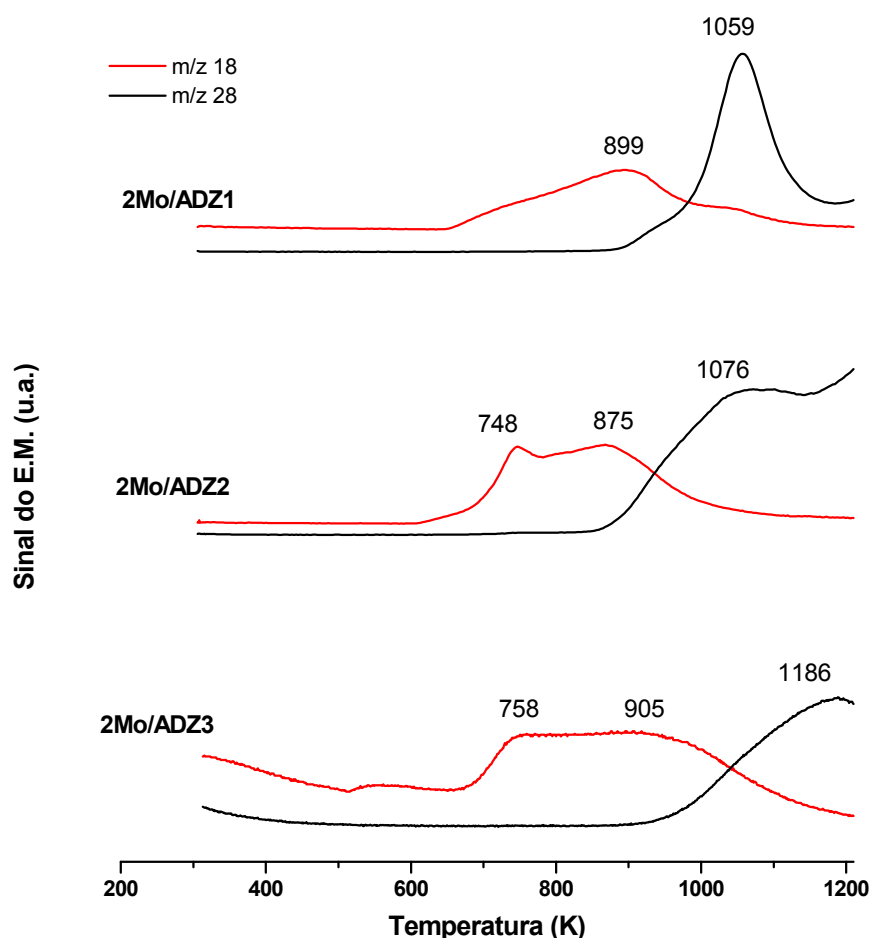
**TAB. 4.11 Composição das amostras das séries Mo/ADZ e Pd-Mo/ADZ na forma óxido por fluorescência de raios-X.**

| <b>Amostra</b> | <b>%Pd</b> | <b>%MoO<sub>3</sub></b> | <b>%Mo</b> | <b>%Na<sub>2</sub>O</b> | <b>%Al<sub>2</sub>O</b> | <b>%SiO<sub>2</sub></b> | <b>Si/Al</b> | <b>SAR</b> |
|----------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|------------|
| 2Mo/ADZ1       | ---        | 4,3                     | 2,8        | 0,02                    | 16,9                    | 78,8                    | 4,0          | 7,9        |
| 1Pd2Mo/ADZ1    | 1,2        | 3,8                     | 2,6        | 0,02                    | 16,2                    | 78,7                    | 4,1          | 8,3        |
| 2Mo/ADZ2       | ---        | 3,8                     | 2,6        | 0,02                    | 9,3                     | 86,9                    | 7,9          | 15,9       |
| 1Pd2Mo/ADZ2    | 1,2        | 3,8                     | 2,5        | 0,04                    | 8,9                     | 86,0                    | 8,2          | 16,4       |
| 2Mo/ADZ3       | ---        | 3,6                     | 2,4        | 0,04                    | 4,1                     | 92,3                    | 19,1         | 38,3       |
| 1Pd2Mo/ADZ3    | 1,1        | 3,6                     | 2,4        | 0,04                    | 3,6                     | 91,7                    | 21,7         | 43,3       |

Os valores obtidos de %Pd e %Mo encontram-se de acordo com o esperado. As principais diferenças encontradas nos resultados de FRX das amostras contendo zeólitas da série ADZ em relação às amostras contendo USY, referem-se ao aumento do valor de SAR, como esperado, e a redução do teor de sódio.

#### 4.4.1.3 CARBURAÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (TPC).

O estudo da etapa de redução e carburação das amostras de catalisador na forma óxido das séries 2Mo/ADZ e 1Pd2Mo/ADZ foi conduzido conforme descrito anteriormente. Os perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO para as amostras são apresentados, respectivamente, nas FIG. 4.42 e FIG. 4.43.



**FIG. 4.42 Perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO durante a etapa de carburação das amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ na forma óxido.**

Os perfis de formação de H<sub>2</sub>O obtidos para as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ apresentam picos largos na faixa de temperatura de 600 a 1000 K para as amostras 2Mo/ADZ1 e 2Mo/ADZ2 e ligeiramente deslocados para a faixa de 650 a 1100 K para a amostra 2Mo/ADZ3, que sugerem a presença dos dois picos característicos da etapa de redução ( $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ ) e carburação do  $\text{MoO}_2$  a  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , a espécie ativa no sistema estudado.

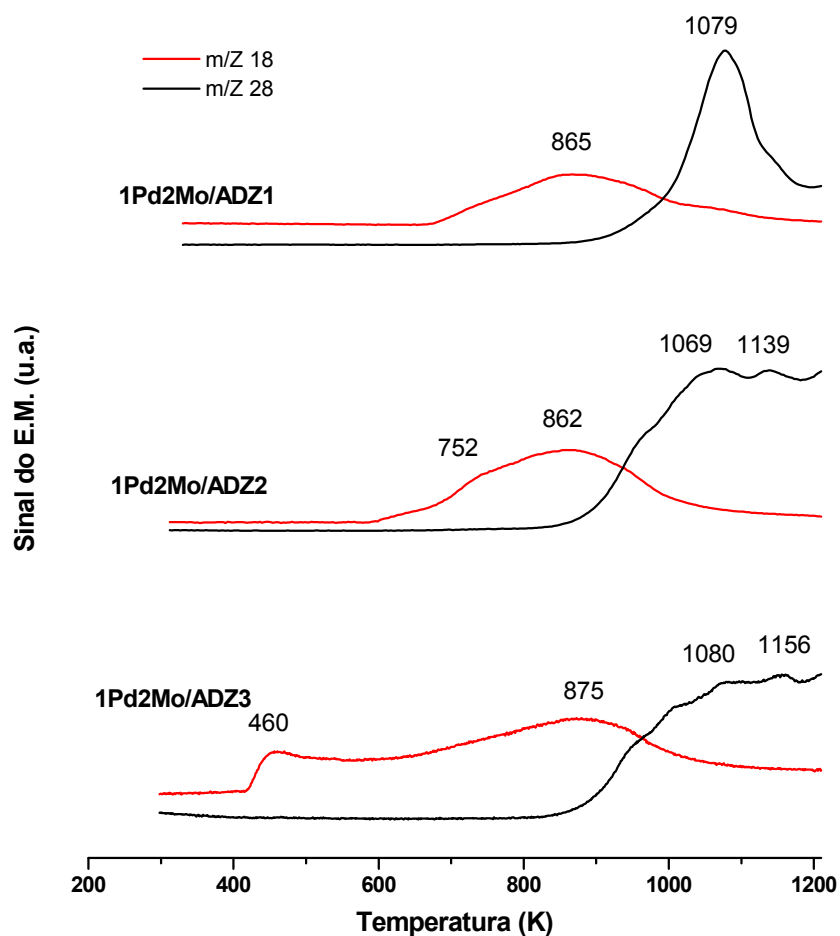
A presença de picos de formação de água largos na etapa de redução/carburação, conforme já discutido anteriormente nesta tese, denotam a presença de espécies de molibdênio com forte interação com a zeólita.

Comparando os perfis obtidos para as amostras 2Mo/ADZ1 e 2Mo/ADZ2 pode-se observar que os máximos encontram-se praticamente nas mesmas temperaturas. Porém, na amostra 2Mo/ADZ2 o primeiro pico em 748 K é mais intenso (na amostra 2Mo/ADZ1 é praticamente um ombro), o que talvez possa sugerir uma contribuição maior, no perfil da amostra 2Mo/ADZ2, de espécies de molibdênio com interação um pouco menor com a zeólita. Esse comportamento poderia ser devido a diferenças nos valores de SAR e, conseqüentemente, diferenças em acidez de Brønsted para as duas amostras.

Os perfis de formação de CO para essas duas amostras (2Mo/ADZ1 e 2Mo/ADZ2) apresentam um pico que se inicia na mesma temperatura e com máximo um pouco acima de 1000 K, indicativos de ocorrência simultânea de carburação e de reforma do metano.

Para a amostra 2Mo/ADZ3, o pico de formação de H<sub>2</sub>O é ainda mais largo do que nas amostras anteriores e, encontra-se ligeiramente deslocado para temperaturas maiores. Esse comportamento sugere a presença de espécies de molibdênio com maior interação com a zeólita. Como a amostra possui o maior valor de SAR (38,3) é esperado que possua a menor concentração de sítios ácidos de Brønsted, entretanto, esses poucos sítios por encontrarem-se mais isolados, poder-se-ia supor que apresentassem força ácida (individual) aumentada (STACH, JANCHEN, LOHSE, 1992). Talvez, desta forma, seja possível explicar o comportamento de maior interação Mo-zeólita por parte de algumas espécies presentes no catalisador 2Mo/ADZ3. Uma outra hipótese, que poderia explicar a presença de picos largos e ligeiramente deslocados para temperaturas maiores no perfil de formação de água, seria a presença de Al fora da rede, que ao interagir com as espécies de Mo poderia formar Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, espécie mais difícil de reduzir. A partir dos resultados de FRX e RMN <sup>29</sup>Si obtidos por SOBRINHO (1993) para as amostras ADZ e apresentados neste trabalho na TAB. 3.1, pode-se observar, que entre as amostras, a ADZ3 apresenta a menor diferença percentual entre as razões Si/Al<sub>rede</sub> e Si/Al<sub>global</sub>, indicativo da menor concentração de Al fora da rede. Apesar de SOBRINHO (1993) não ter observado Al fora da rede, não se pode descartar a possibilidade de aparecimento de Al fora da rede e formação de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> quando da introdução do molibdênio.

O perfil de formação de CO obtido para a amostra 2Mo/ADZ3 apresenta um pico iniciando em 900 K e tendo um máximo em 1186 K, indicativo da etapa de carburação do  $\text{MoO}_2$  a  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  e de reforma do metano. A presença de espécies de Mo com maior interação com a zeólita, ao deslocar a etapa de redução  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  para temperaturas maiores, acarretou, como consequência também, o deslocamento da etapa de carburação para temperaturas maiores.



**FIG. 4.43 Perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e CO durante a etapa de carburação das amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ na forma óxido.**

Com a adição do paládio ao sistema Mo/ADZ1 não são observadas alterações significativas. Os perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e CO obtidos para as amostras

2Mo/ADZ1 e 1Pd2Mo/ADZ1 são praticamente iguais, cabendo, desta forma, as observações feitas anteriormente para a amostra 2Mo/ADZ1.

Para as amostras 1Pd2Mo/ADZ2 e 1Pd2Mo/ADZ3 a presença do paládio torna-se mais evidente. No perfil de formação de  $H_2O$  para a amostra 1Pd2Mo/ADZ2 (em comparação com 2Mo/ADZ2) o pico de redução de menor temperatura diminui em intensidade, observa-se apenas um ombro em 752 K e, aparentemente o perfil torna-se mais assimétrico em direção às menores temperaturas. Para a amostra ADZ3 ocorre uma significativa diminuição da temperatura do pico de menor temperatura de redução e a permanência inalterada da temperatura do pico de maior temperatura. Esse efeito do paládio como promotor da etapa de redução do  $Mo^{+6}$  a  $Mo^{+4}$  foi observado por BALDANZA (1997) e, tal comportamento foi atribuído ao derramamento de hidrogênio “spillover”.

Interessante observar, que o efeito da adição do paládio torna-se mais evidente à medida que o valor de SAR aumenta e, em que é esperado a diminuição da concentração de sítios ácidos de Brønsted e, como isso, a interação Mo-zeólita.

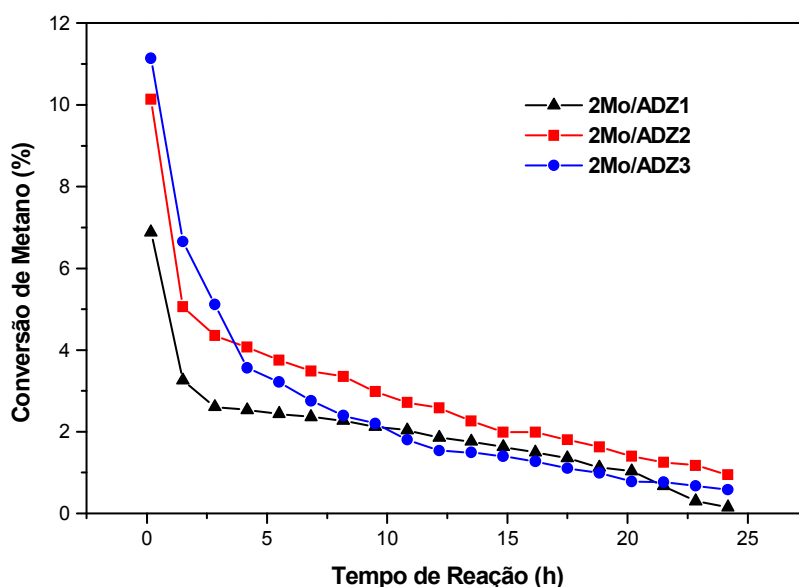
Quanto ao perfil de formação de CO, para essas amostras em relação ao perfil obtido para a amostra 1Pd2Mo/ADZ1, observa-se um pequeno deslocamento para temperaturas menores. Entretanto, fica a dúvida, de quanto desse deslocamento se refere a um efeito promotor do paládio na carburação e de quanto se refere ao efeito na reação de reforma do metano. Quando da análise dos perfis de formação de CO referente às amostras 1Pd2Mo/USY e 1Pd/USY (em que só ocorre a reação de reforma do metano e não carburação) foi observado que eram bastante similares. Concluiu-se, então, que apesar das duas reações de reforma e carburação estarem ocorrendo, provavelmente, de forma simultânea, os perfis de CO obtidos pareciam indicar uma maior importância da reação de reforma para a amostra 1Pd2Mo/USY do que para a 2Mo/USY.

#### 4.4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO SISTEMA 2Mo/ADZ E 1Pd2Mo/ADZ.

Os catalisadores das séries 2Mo/ADZ e 1Pd2Mo/ADZ foram avaliados na reação de acoplamento não oxidativo do metano, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2.8.

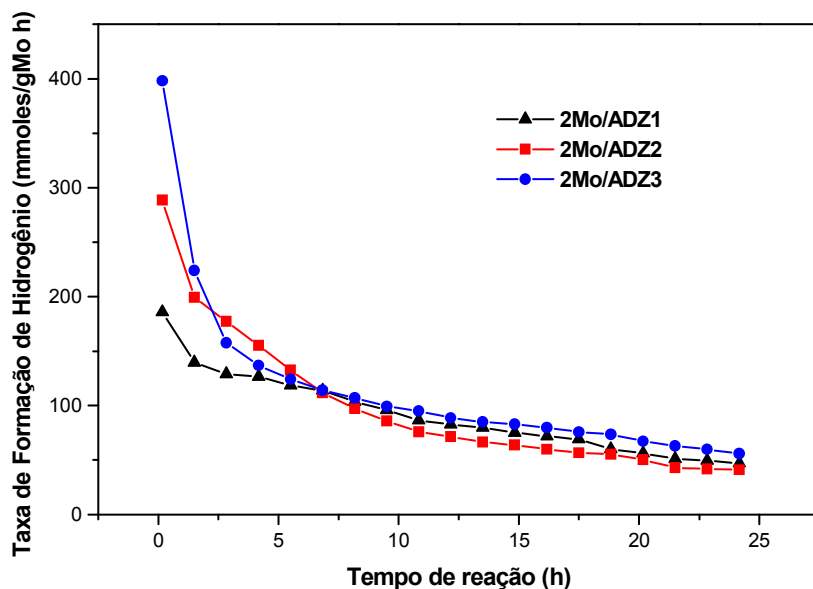
Na FIG. 4.44 são apresentados os resultados de conversão do metano na presença dos catalisadores da série 2Mo/ADZ.

A partir dos resultados apresentados na FIG. 4.44, pode-se observar uma melhora na atividade inicial, bem como, na estabilidade com a desaluminização da zeólita. Foram obtidos valores de conversão inicial de metano para as amostras 2Mo/ADZ2 e 2Mo/ADZ3, próximos do valor de 12% dado pela termodinâmica e, superiores à obtida para a amostra 2Mo/ADZ1. A amostra 2Mo/ADZ3, de maior valor de SAR, apresentou uma melhor conversão inicial igualando-se com a amostra 2Mo/ADZ1 apenas depois de oito horas de reação. A amostra 2Mo/ADZ2 manteve valores de conversão de metano superiores à amostra 2Mo/ADZ1, praticamente, durante todo o período de avaliação.



**FIG. 4.44** Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.

Na FIG. 4.45 são apresentados os resultados da taxa de formação de hidrogênio durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.

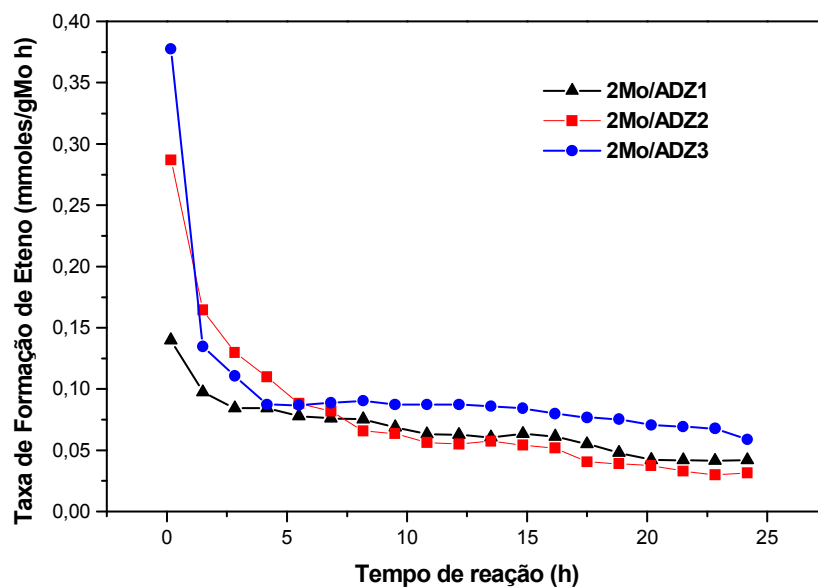


**FIG. 4.45 Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.**

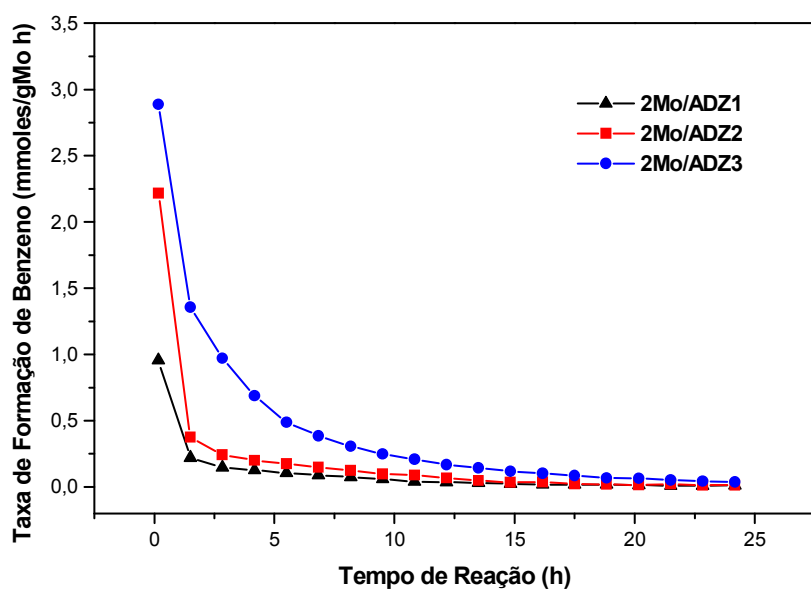
As taxas de formação de hidrogênio durante a reação seguem o mesmo comportamento observado para a conversão de metano para as amostras de catalisador. Apenas a amostra 2Mo/ADZ2, que apresentou melhor conversão durante todo o tempo de reação avaliado, apresentou taxas ligeiramente menores após um período de sete horas de reação.

Nas FIG. 4.46, FIG. 4.47 e FIG. 4.48 são apresentados, respectivamente, os resultados da taxa de formação dos hidrocarbonetos: eteno, benzeno e naftaleno.

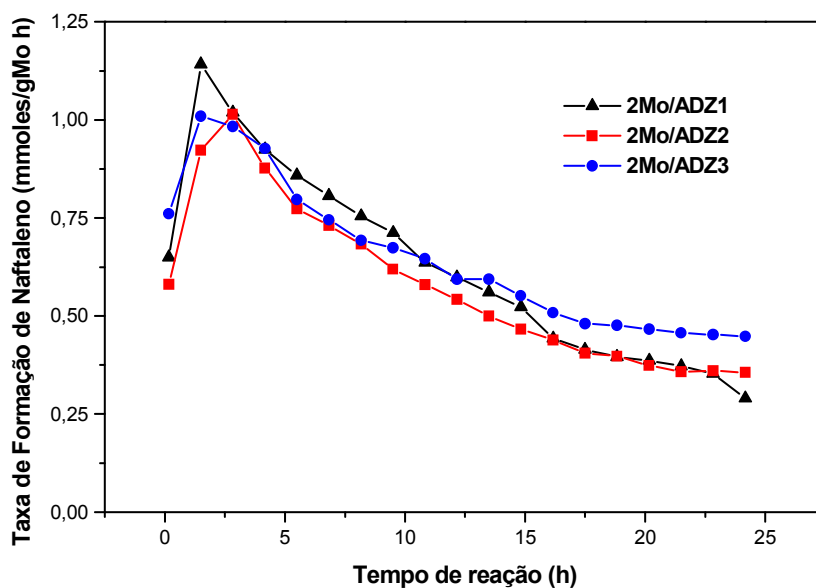
As taxas de formação de eteno e benzeno, também, seguem o mesmo padrão de comportamento das amostras de catalisador observado para a conversão de metano. Quanto ao naftaleno, as taxas permaneceram praticamente iguais para todas as amostras.



**FIG. 4.46** Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador 2Mo/ADZ.



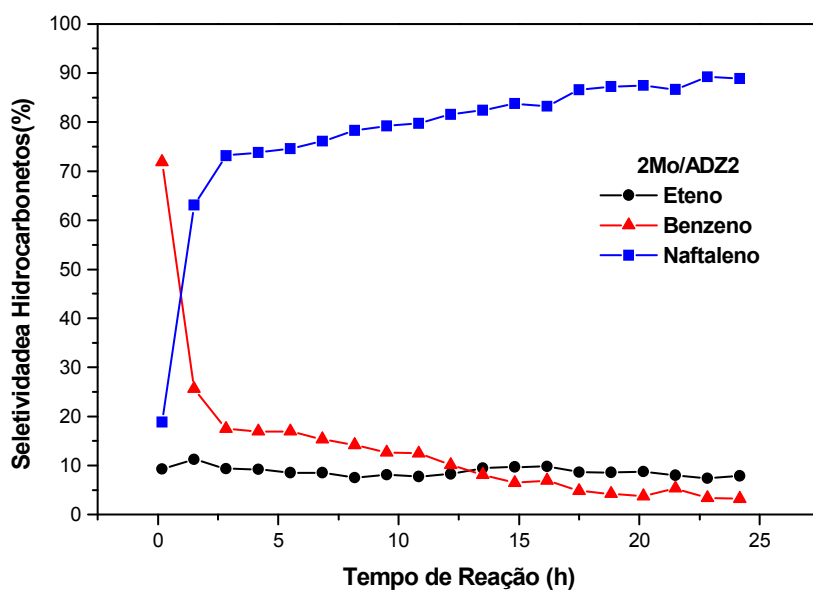
**FIG. 4.47** Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.



**FIG. 4.48 Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 2Mo/ADZ.**

As taxas de formação de hidrocarbonetos (eteno, benzeno e naftaleno), para as amostras de catalisador avaliadas, mesmo com as melhoras observadas nas taxas iniciais, são, ainda, muito baixas e não compatíveis com as taxas de formação de hidrogênio obtidas para essas amostras. Como nas amostras avaliadas nos itens anteriores 4.2 e 4.3 a formação de coque e a decomposição do metano são, provavelmente, bastante severas neste sistema.

A seletividade aos diferentes hidrocarbonetos é apresentada na FIG. 4.49 para a reação sobre o catalisador 2Mo/ADZ2 (o resultado das demais amostras são muito próximos e não foram aqui apresentados por simplicidade).

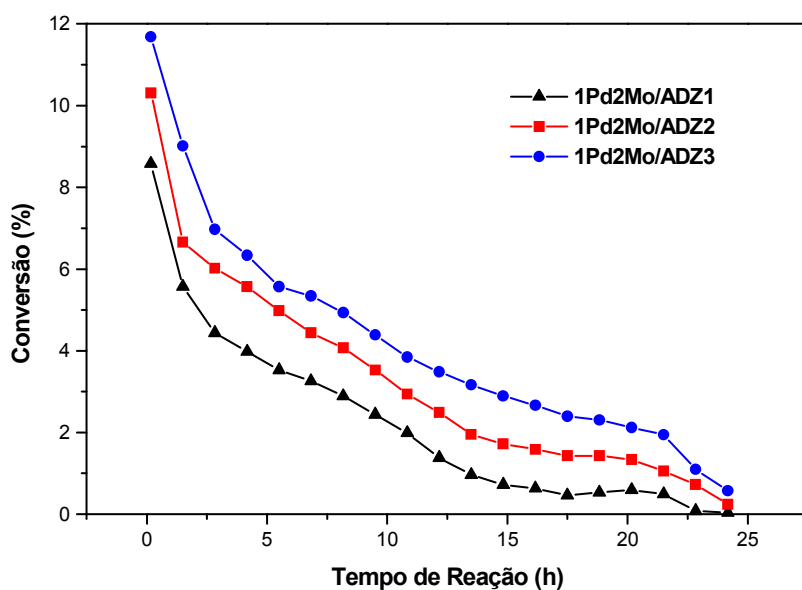


**FIG. 4.49 Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/ADZ2.**

A partir dos resultados obtidos de seletividade a hidrocarbonetos, pode-se observar que nos instantes iniciais da reação o benzeno é o principal produto formado, mas, logo em seguida, a seletividade a naftaleno alcança quase a totalidade dos produtos formados. A seletividade a eteno (considerado como intermediário da reação) permanece baixa ao longo de toda a reação.

Na FIG. 4.50 são apresentados os resultados de conversão do metano na presença dos catalisadores da série 1Pd2Mo/ADZ.

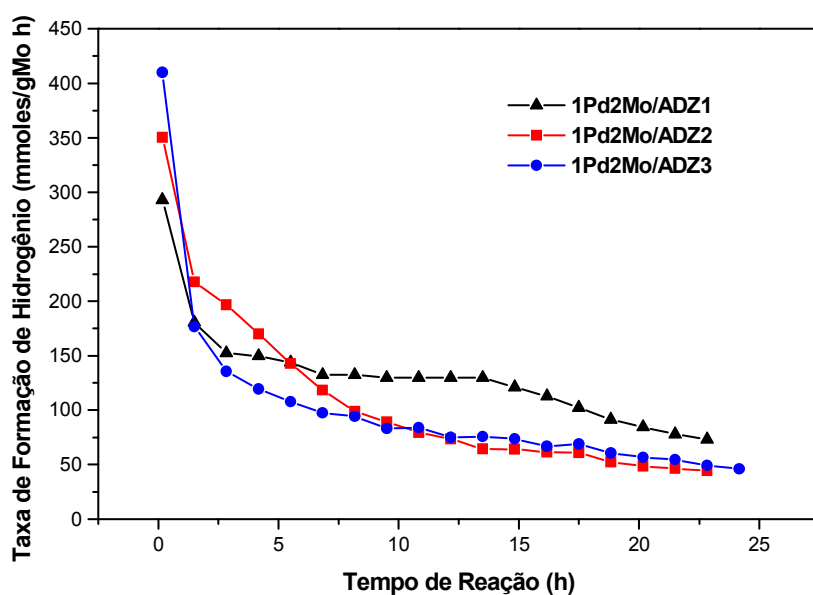
Nos resultados apresentados na FIG. 4.50, pode-se observar, que com a adição do paládio aos catalisadores são obtidos valores um pouco maiores de conversão e variando em função do valor de SAR da zeólita suporte. Com maiores valores de SAR foram obtidos maiores valores de conversão de metano.



**FIG. 4.50** Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador 1Pd2Mo/ADZ.

Na FIG. 4.51 são apresentados os resultados da taxa de formação de hidrogênio durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.

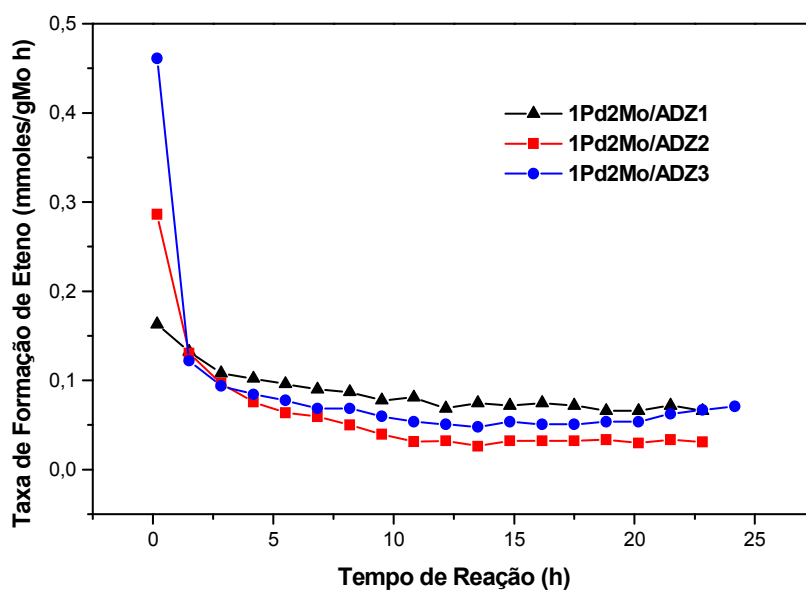
As taxas de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras contendo paládio foram, praticamente, iguais para as amostras de maior SAR e um pouco superior para a amostra 1Pd2Mo/ADZ1. Comparando-se esses resultados com os obtidos para as taxas de formação de hidrogênio das amostras 2Mo/ADZ, pode-se observar que, também, são bastante próximos. Apesar das diferenças observadas na conversão do metano a formação de hidrogênio não apresentou diferenças significativas com a adição do paládio.



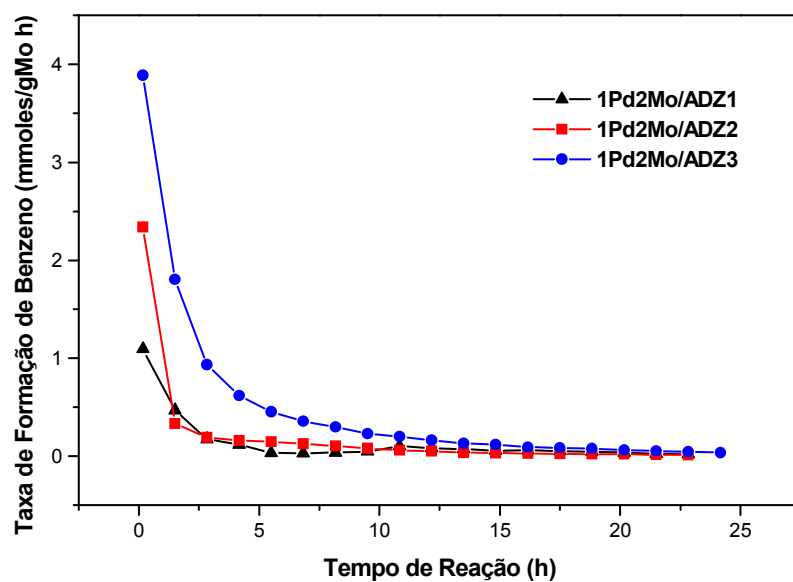
**FIG. 4.51 Taxa de formação de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.**

Nas FIG. 4.52, FIG. 4.53 e FIG. 4.54 são apresentados, respectivamente, os resultados da taxa de formação dos hidrocarbonetos: eteno, benzeno e naftaleno.

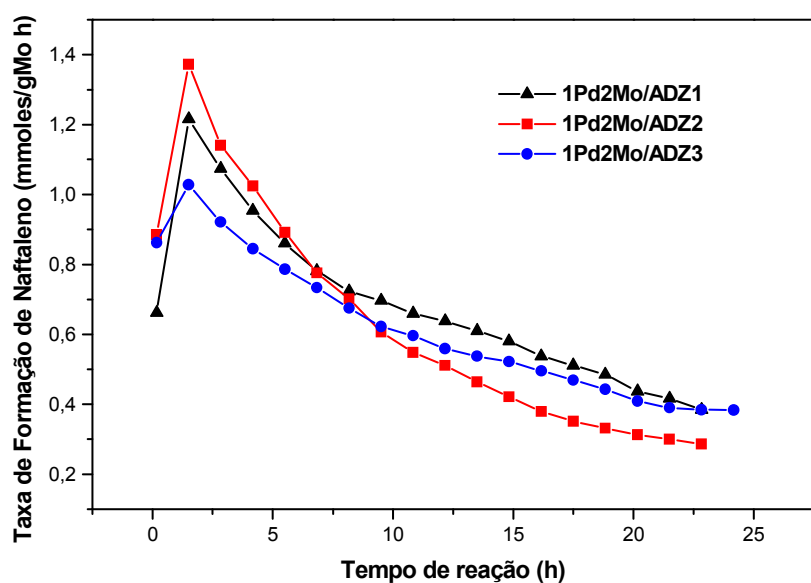
As taxas de formação de hidrocarbonetos (eteno, benzeno e naftaleno) também não sofreram alterações significativas com a adição de paládio às amostras de catalisador.



**FIG. 4.52** Taxa de formação de eteno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.

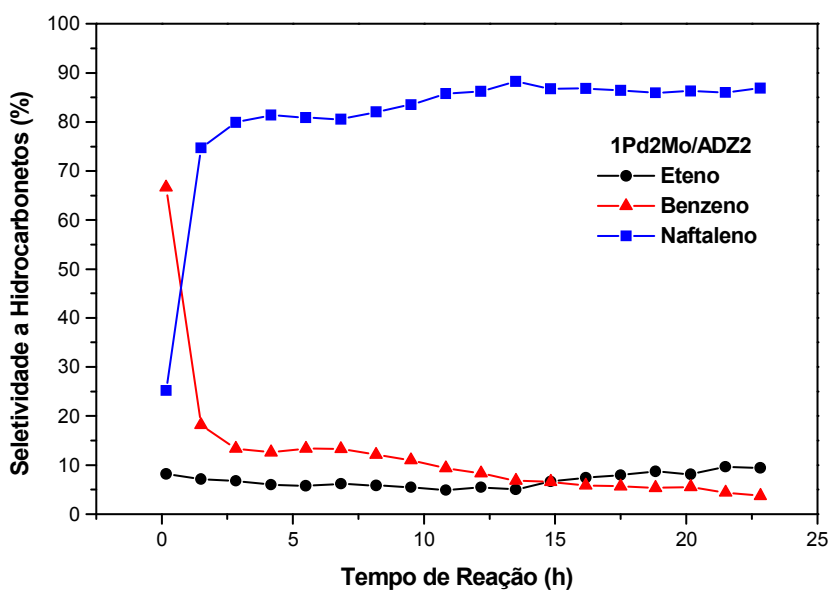


**FIG. 4.53** Taxa de formação de benzeno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.



**FIG. 4.54** Taxa de formação de naftaleno durante a reação sobre as amostras de catalisador da série 1Pd2Mo/ADZ.

A seletividade aos diferentes hidrocarbonetos é apresentada na FIG. 4.55 para a reação sobre o catalisador 1Pd2Mo/ADZ2 (o resultado das demais amostras são muito próximos e não foram aqui apresentados por simplicidade).



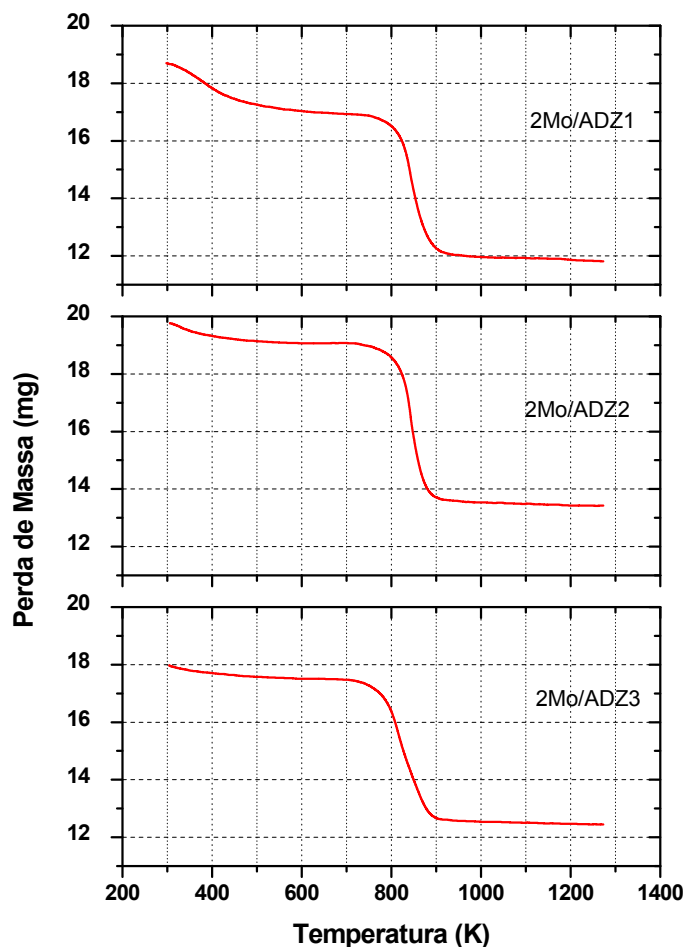
**FIG. 4.55 Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 1Pd2Mo/ADZ2.**

O perfil de seletividade a hidrocarbonetos, também, permanece inalterado com a adição do paládio.

#### 4.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS APÓS TESTE CATALÍTICO

Na avaliação da quantidade e natureza do coque formado durante a reação, os catalisadores das séries 2Mo/ADZ e 1Pd2Mo/ADZ, após avaliação catalítica, foram analisados por termogravimetria. Para as amostras 2Mo/ADZ as curvas de perda de massa são apresentadas na FIG. 4.56.

Na FIG. 4.57 são apresentadas as curvas das derivadas ponto a ponto dos termogramas dos catalisadores pós-reação.

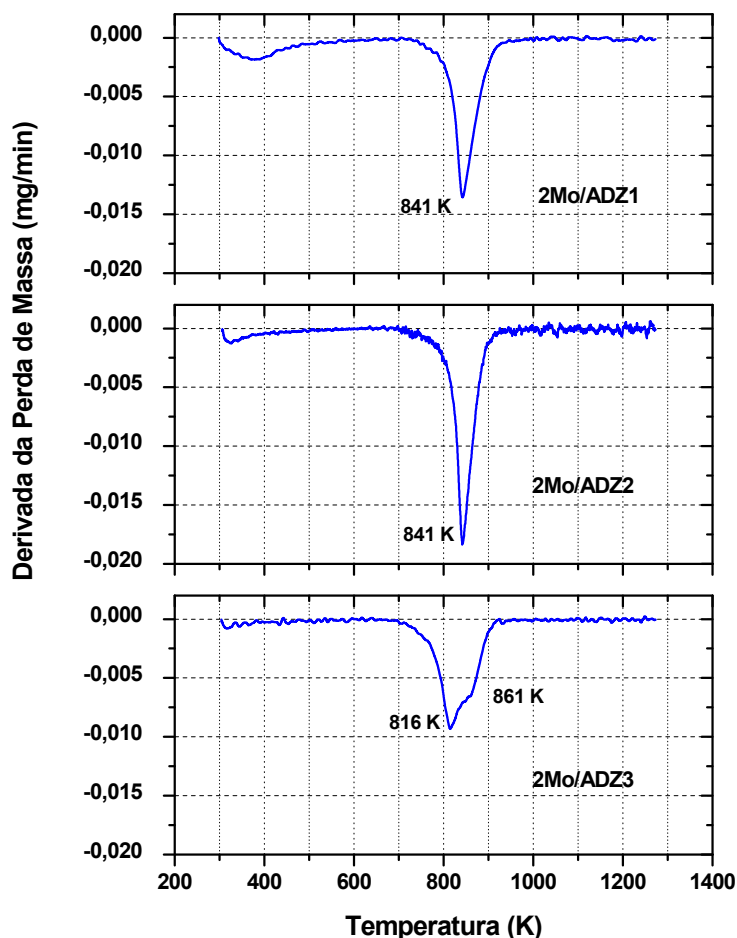


**FIG. 4.56** Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 2Mo/ADZ pós reação.

Nas curvas apresentadas são observadas, como nas amostras anteriores, perdas de massa em duas faixas de temperatura. Na primeira, entre 273 a 550 K, a perda de massa pode ser atribuída à água adsorvida nas amostras devido à sua exposição/manipulação na atmosfera. Na segunda, entre 700 a 1000 K, a perda de massa está associada à oxidação do coque.

Nas curvas das derivadas dos termogramas na faixa de temperatura relativa à oxidação de coque, podem ser observados em cada uma delas apenas um pico para as amostras 2Mo/ADZ1 e 2Mo/ADZ2, ambos com mínimo em 841 K, sugerindo uma única natureza de coque. Para a amostra 2Mo/ADZ3, de maior valor de SAR, o

mínimo da curva de derivada desloca-se para 818 K e há o aparecimento de um ombro em 861K.



**FIG. 4.57 Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 2Mo/ADZ pós reação.**

Comparando com os resultados obtidos para as amostras xMo/USY, na faixa de 860 K, os valores obtidos para as amostras 2Mo/ADZ1 e 2Mo/ADZ2 são um pouco inferiores. Acredita-se que essa diferença esteja relacionada à diferenças de porosidade entre as amostras Mo/USY e Mo/ADZ. Em relação à amostra 2Mo/ADZ3, a presença de um ombro na curva de derivada de seu termograma poderia sugerir a presença de uma segunda “natureza” de coque ou, talvez, a

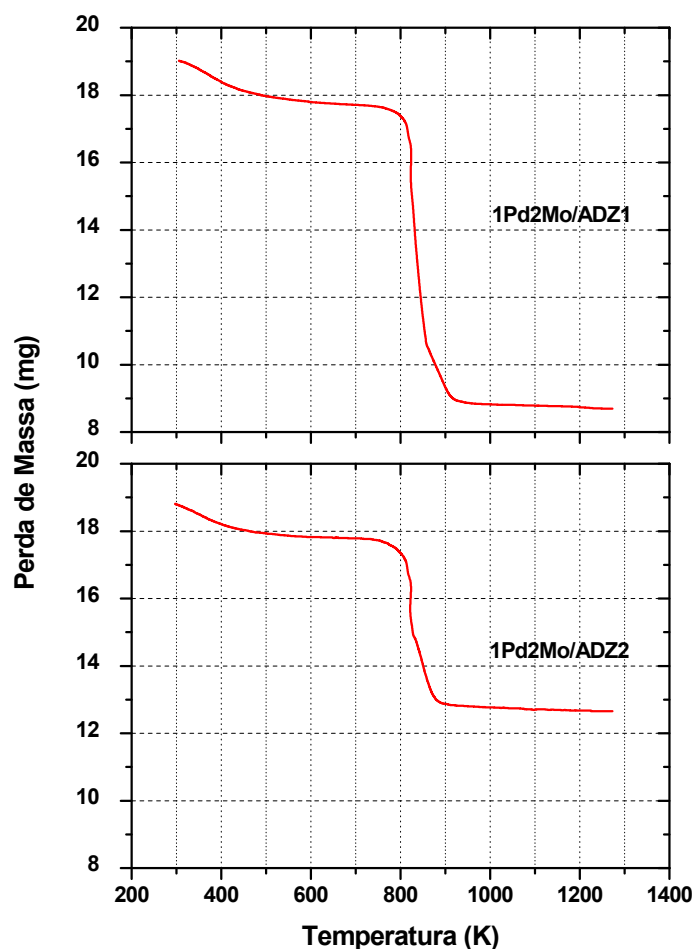
presença de uma única “natureza” de coque sendo oxidada em uma faixa mais larga de temperatura, em função da alta porosidade da amostra.

Na TAB. 4.12 são apresentados os resultados de perda de massa percentual de cada amostra na faixa de temperatura de 700 a 1000 K. A partir dos resultados observa-se que as quantidades de coque formadas foram praticamente iguais para os catalisadores preparados com as zeólitas ADZ de diferentes valores de SAR.

**TAB. 4.12 Teor de coque depositado sobre os catalisadores 2Mo/ADZ durante os testes catalíticos.**

| <b>Amostra de catalisador usado</b> | <b>Máximo do pico (K)</b> |                | <b>Perda de Massa (%)</b> |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| 2Mo/ADZ1                            | 841                       |                | 26,6                      |
| 2Mo/ADZ2                            | 841                       |                | 28,0                      |
| 2Mo/ADZ3                            | 816                       | 861<br>(ombro) | 27,2                      |

Nas FIG. 4.58 e FIG. 4.59 são apresentadas, respectivamente, as curvas de perda de massa e as curvas das derivadas ponto a ponto destas para as amostras 1Pd2Mo/ADZ1 e 1Pd2Mo/ADZ2. Infelizmente, não foi possível a realização desse ensaio com a amostra 1Pd2Mo/ADZ3.

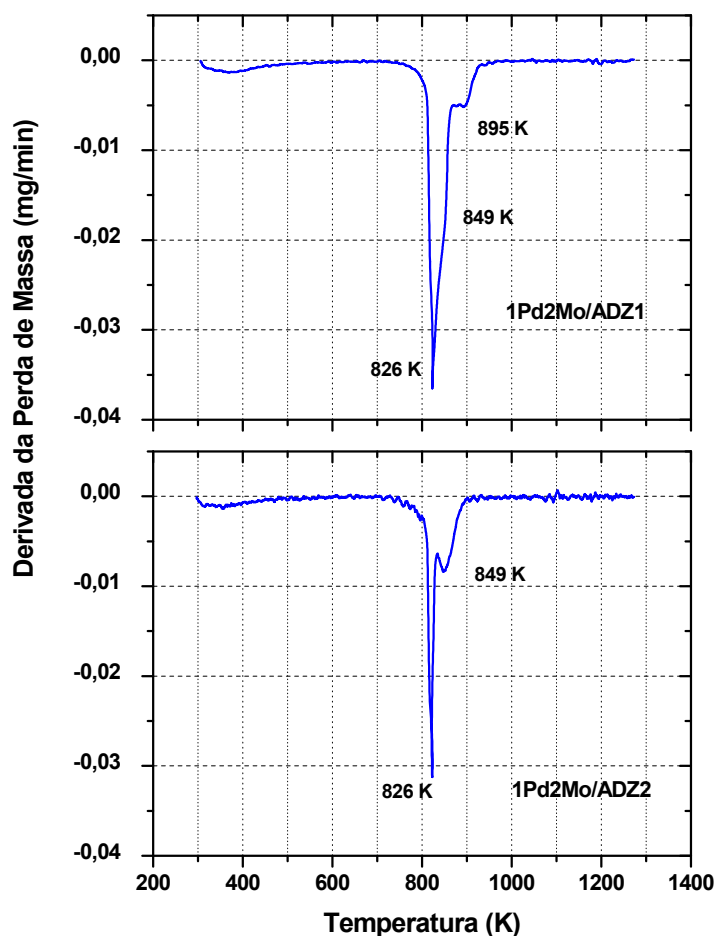


**FIG. 4.58** Curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 1Pd2Mo/ADZ pós reação.

Nas curvas apresentadas são observadas, também, como nas amostras anteriores, perdas de massa em duas faixas de temperatura. A primeira, entre 273 a 550 K, refere-se à água adsorvida e a segunda, entre 700 a 1000 K, a perda de massa está associada à oxidação do coque.

Na curva da derivada do termograma da amostra 1Pd2Mo/ADZ2, na faixa de temperatura relativa à oxidação de coque, pode ser observada a presença de dois picos, com mínimos em 826 e 849 K. Para a amostra 1Pd2Mo/ADZ1, nessas mesmas temperaturas, são observados um pico em 826 K e um ombro em 849 K. Esse comportamento sugere a presença de 2 picos para ambas as amostras nessa

faixa de temperatura, em que DEROUANE-ABD HAMID *et al.* (2000) designaram como de oxidação de coque de baixa temperatura. Para as amostras 2Mo/ADZ1 e 2Mo/ADZ2 apenas um pico foi observado (Fig. 4.57) nessa faixa de temperatura. Talvez fosse possível supor o aparecimento de uma espécie de coque, capaz de ser oxidada em temperaturas inferiores a 841 K, com a adição de paládio ao sistema 2Mo/ADZ.



**FIG. 4.59** Derivada das curvas de perda massa das amostras dos catalisadores da série 1Pd2Mo/ADZ pós reação.

Uma outra observação importante, refere-se à presença de coque designado como de alta temperatura. Na amostra 1Pd2Mo/USY, na curva de derivada de seu termograma (Fig. 4.41) observa-se um pico com mínimo em 937 K, que parece

indicativo da principal espécie de coque formada no sistema. Nas amostras desaluminizadas, observa-se na curva relativa à amostra 1Pd2Mo/ADZ1 um ombro com um mínimo próximo de 895 K, já na amostra 1Pd2Mo/ADZ2 não se observa perda de massa significativa em temperaturas superiores a 900 K.

Na TAB. 4.13 são apresentados os resultados da perda de massa percentual (700 a 1000 K) de cada amostra.

**TAB. 4.13 Teor de coque depositado sobre os catalisadores 1Pd2Mo/ADZ durante os testes catalíticos.**

| <b>Amostra de catalisador usado</b> | <b>Máximo do pico (K)</b> |     | <b>Perda de Massa (%)</b> |      | <b>Total de Perda de Massa (%)</b> |
|-------------------------------------|---------------------------|-----|---------------------------|------|------------------------------------|
| 1Pd2Mo/ADZ1                         | 826                       | 895 | 37,9                      | 8,7  | 46,6                               |
| 1Pd2Mo/ADZ2                         | 826                       | 849 | 16,4                      | 10,3 | 26,7                               |

Conforme visto anteriormente para a amostra 1Pd2Mo/USY, com a adição do paládio é observada a formação de uma quantidade maior de coque (perda de massa de 39,3% na amostra contendo paládio e de 22,6% na amostra sem paládio). Para a amostra 1Pd2Mo/ADZ1, o mesmo comportamento foi observado (de 46,6% para a amostra contendo paládio e de 26,6% para a amostra 2Mo/ADZ1). Entretanto, com a desaluminização, na amostra 1Pd2Mo/ADZ2, os valores com e sem paládio são praticamente iguais. Além disso, como visto na FIG. 4.59, o coque formado na presença das amostras contendo paládio apresentam temperatura de oxidação inferior.

#### 4.4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Alguns resultados interessantes puderam ser obtidos com o processo de desaluminização da zeólita Y.

As reduções em área específica BET e volume microporoso com a adição de molibdênio e paládio foram bem inferiores às obtidas com a zeólita USY e compatíveis com os valores observados na literatura para a zeólita HZSM-5. Esse comportamento foi observado por ROCHA, (2004), que obteve valores de perdas significativamente maiores de micro, meso e macro porosidade para as amostras contendo valores menores de SAR, maiores de alumínio fora da rede e de sódio.

A ser mantida a correlação entre a variação da área BET com a variação da acidez de Brønsted, observada para as amostras de catalisador contendo a zeólita USY, seria razoável esperar um melhor acesso às espécies ativas pelos reagentes (o metano ou o eteno, intermediário da reação).

Com o aumento do valor de SAR foram observados picos mais largos de formação de  $H_2O$  na etapa de redução/carburação das amostras, que denotam diferenças de interação Mo-zeólita. Com a adição de paládio ao sistema Mo-ADZ esse “alargamento” para temperaturas menores, torna-se mais evidente.

Realmente, foi observada alguma melhora na atividade inicial do catalisador na reação e, até mesmo na estabilidade. Entretanto, não houve melhora, em relação aos catalisadores contendo USY, na formação de produtos hidrocarbonetos. As taxas de formação de hidrocarbonetos permanecem muito baixas, assim como, a formação de coque permanece bastante severa.

## 5 – CONCLUSÕES

- A utilização do catalisador  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/USY na reação de acoplamento não oxidativo do metano não possibilitou maior geração de eteno e hidrocarbonetos alifáticos que o sistema usual  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/HZSM-5.
- No sistema Mo/USY estudado, o pH de preparo das amostras de catalisador não acarretou em diferenças significativas nas espécies de Mo formadas. Nos dois valores de pH estudados (5,0 e 10) as espécies de Mo formadas foram predominantemente monoméricas e em coordenação tetraédrica. A alta dispersão das espécies de Mo é, provavelmente, devida não só à elevada área específica da zeólita, mas, também, devida à sua acidez, em especial os sítios ácidos de Brønsted.
- Nas amostras Mo/USY (forma óxido) foi observada intensa redução de área específica BET, aparecimento de bandas de absorção no IV características de Al fora da rede cristalina e redução da intensidade dos picos de DRX, sugerindo redução na cristalinidade.
- Com a introdução de Mo houve um decréscimo da concentração dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores, medida por espectroscopia no IV com adsorção de piridina.
- A boa dispersão das espécies de Mo e a forte interação com a zeólita foram responsáveis por um deslocamento para temperaturas maiores, próximas de 1000 K, da etapa de redução/carburação para formação da espécie ativa  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C suportado na zeólita USY.
- Com a adição de paládio à amostra de Mo/USY foi possível diminuir a temperatura de redução MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub>, não há evidência de redução da temperatura de carburação, mas indicações que a reforma do metano seja promovida.
- A formação de coque foi ainda mais severa na presença de paládio.

- Com as zeólitas ADZ desaluminizadas e com baixo teor de sódio foram obtidos catalisadores  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/ADZ e com adição de paládio com melhor atividade inicial (conversão de metano) que dos catalisadores contendo a zeólita USY, mas, sem alterar o perfil de formação de produtos.
- A zeólita Y não se mostrou um bom suporte para o sistema estudado, uma vez que a formação de coque foi bastante intensa, com perfil de formação de produtos similar à reação homogênea não catalisada e rápida desativação. Para a reação de acoplamento do metano há necessidade de um catalisador bifuncional que além de ser capaz de ativar o metano, seja capaz de direcionar/limitar a etapa de crescimento de cadeia.

## 6 - REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUDO, A. L.; BENITEZ, A.; FIERRO, J. L.; PALACIOS, J. M.; NEIRA, J. and CID, R. Surface Properties of Molybdenum-Impregnated ZSM-5 Catalysts. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 88 (3), p. 385-390, 1992.
- ANDERSON, J. R. and TSAI, P., Oxidation of Methane over H-ZSM-5 and Other Catalysts. **Applied Catalysis**, v. 19, p. 141-152, 1985.
- BAI, J.; LIU, S.; XIE, S.; XU, L. and LIN, L. Comparison of 6Mo/MCM-22 and 6Mo/ZSM-5 in the MDA Process. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.82, nº 2, p.279-286, 2004.
- BAI, J.; LIU, S.; XIE, S.; XU, L. and LIN, L. Shape Selectivity in Methane Dehydroaromatization over Mo/MCM-22 Catalysts during a Lifetime Experiment. **Catalysis Letters**, v.90, p.123-130, 2003.
- BALDANZA, M. A. S. **Estudo do PdO-MoO<sub>3</sub>/ $\delta$ -Alumina nas reações de pós-combustão.** 172p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE/UFRJ, 1997.
- BISCARDI, J. A. and IGLESIA, E. Structure and Function of Metal Cations in Light Alkane Reactions Catalysed by Modified H-ZSM-5. **Catalysis Today**, v. 31, p. 207-231, 1996.
- BORRY III, R. W.; KIM, Y. H.; HUFFSMITH, A.; REIMER, J. A. and IGLESIA, E. Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged H-ZSM5 Catalysts for Nonoxidative Methane Conversion. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 5787-5796, 1999.
- BORRY III, R. W.; LU, E. C.; KIM, Y. H. and IGLESIA, E. Non-Oxidative Catalytic Conversion of Methane with Continuous Hydrogen Removal. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.119, p.403-410, 1998.
- BOUCHY, C.; SCHMIDT, I.; ANDERSON, J. R.; JACOBSEN, C. J. H.; DEROUANE, E. G. and DEROUANE-ABD HAMID, S. B. Metastable fcc  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> Supported on HZSM-5: Preparation and Catalytic Performance for the Non-Oxidative

- Conversion of Methane to Aromatic Compounds. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, p. 283-296, 2000.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use**, John Wiley & Sons, New York, 1974, 771 p., ISBN 0-471-09985-6.
- CID, R; GIL LLAMBÍAS, F.J.; FIERRO, J.L.G.; LÓPEZ AGUDO, A. and VILLASEÑOR, J. Physicochemical Characterization of MoO<sub>3</sub>-NAY Zeolite Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.89, p.478-488, 1984.
- CHEN, L.; LIN, L.; XU, Z.; ZHANG, T. and LI, X. Promotional Effect of Pt on Non-Oxidative Methane Transformation over Mo-HZSM-5 Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 39, p. 169-172, 1996.
- CHEN, L.; LIN, L.; XU, Z.; LI, X. and ZHANG, T. Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 190-200, 1995
- CHENG, W.-C.; KIM, G.; PETERS, A. W.; ZHAO, X.; RAJAGOPALAN, K.; ZIEBARTH, M. S. and PEREIRA, C. J. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. **Catalysis Review – Science and Engineering**, v. 40, (1&2), p. 39-79, 1998.
- CHOI, J.-S.; BUGLI, G. and DJÉGA-MARIADASSOU, G. Influence of the Degree of Carburization and the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides. **Journal of Catalysis**, v. 193, p. 238-247, 2000.
- DEROUANE-ABD HAMID, S. B; ANDERSON, J. R.; SCHMIDT, I.; BOUCHY, C.; JACOBSEN, C. J. H. and DEROUANE, E. G. Effect of the Activation Procedure on the Performance of Mo/H-MFI Catalysts for the Non-Oxidative Conversion of Methane to Aromatics. **Catalysis Today**, v. 63, p. 461-469, 2000.
- DING, W.; MEITZNER, G. D. and IGLESIA, E. The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5. **Journal of Catalysis**, v.206, p.14-22, 2002.
- DING, W.; LI, S.; MEITZNER, G. D. and IGLESIA E. Methane Conversion to Aromatics on Mo/H-ZSM5: Structure of Molybdenum Species in Working Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 506-513, 2001.

EMEIS, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.141, p.347-354, 1993.

FOX III, J. M. The Different Catalytic Routes for Methane Valorization: An Assessment of Processes for Liquid Fuels. **Catal. Rev. – Sci. Eng.**, v. 35, nº 2, p. 169-212, 1993.

GASNET – O Site do Gás Natural [on line] 2002. Disponível em <http://www.gasnet.com.br> [capturado em 13 out 2005]

GIORDANO, N.; BART, J.C.T.; VAGHI, A.; CASTELLAN, A. and MARTINOTTI, G. Structure and Catalytic Activity of  $\text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  Systems I. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.36, p.81-92, 1975.

GORTE, R. J. What Do We Know about the Acidity of Solid Acids? **Catalysis Letters**, v. 62, p. 1-13, 1999.

HONDA, K.; YOSHIDA, T. and ZHANG, Z.-G. Methane Dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 in Periodic  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  Switching Operation Mode. **Catalysis Communications**, v.4, p.21-26, 2003.

ICCD International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction file. Release 1998.

JACOBS, P. A. and BEYER, H. K. Evidence for the Nature of True Lewis Sites in Faujasite-Type Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 83, p. 1174-1177, 1979.

JIANG, H.; WANG, L.; CUI, W. and XU, Y. Study on the Induction Period of Methane Aromatization over Mo/HZSM-5: Partial Reduction of Mo Species and Formation of Carbonaceous Deposit. **Catalysis Letters**, v. 57, p. 95-102, 1999.

JUNG, K. T.; KIM, W. B.; RHEE, C. and LEE, J. S. Effects of Transition Metal Addition on the solid-State Transformation of Molybdenum Trioxide to Molybdenum Carbides. **Chemistry of Materials**, v.16, p.307-314, 2004.

- KIRICSI, I.; FÖRSTER, H.; TASI, G. and NAGY, J. B. Generation, Characterization and Transformations of Unsaturated Carbenium Ions in Zeolites. **Chemical Reviews**, v.99, p.2085-2114, 1999.
- LEE, J. S.; OYAMA, S. T. and BOUDART, M. Molybdenum Carbide Catalysis. 1. Synthesis of Unsupported Powders. **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 125-133, 1987.
- LEVY, R. and BOUDART, M. **Science**, v. 181, p. 547, 1973.
- LI, L.; BORRY, R. W. and IGLESIA, E. Design and Optimization of Catalysts and Membrane Reactors for the Non-Oxidative Conversion of Methane. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.4595-4604, 2002.
- LI, S.; ZHANG, C.; KAN, Q.; WANG, D.; WU, T. and LIN, L. The Function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 Catalyst for Methane Conversion under Non-oxidative Condition. **Applied Catalysis A: General**, 187, p.199-206, 1999.
- LI, W.; MEITZNER, G. D.; BORRY III, R. W. and IGLESIA, E. Raman and X-Ray Absorption Studies of Mo Species in Mo/H-ZSM5 Catalysts for Non-Oxidative CH<sub>4</sub> Reactions. **Journal of Catalysis**, v.191, p.373-383, 2000.
- LI, Y.; SU, L.; WANG, H.; LIU, H.; SHEN, W.; BAO, X. and XU, Y. Combined Single-Pass Conversion of Methane via Oxidative Coupling and Dehydrogenation. **Catalysis Letters**, v.89, p.275-279, 2003.
- LIU, H.; SU, L.; WANG, H.; SHEN, W.; BAO, X. and XU, Y. The Chemical Nature of Carbonaceous Deposits and their Role in Methane Dehydro-Aromatization on Mo/MCM-22 Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 236, p.263-280, 2002.
- LIU, H.; LI, T.; TIAN, B. and 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, p.103-112, 2001.
- LIU, S.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. 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, p.57-65, 2003.

- LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 175-188, 1999.
- LIU, S.; DONG, Q.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Unique Promotion Effect of CO and CO<sub>2</sub> on the Catalytic Stability for Benzene and Naphthalene Production from Methane on Mo/HZSM-5 Catalysts. **Chemical Communications**, p. 1217-1218, 1998.
- LIU, S.; DONG, Q.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Remarkable Non-Oxidative Conversion of Methane to Naphthalene and Benzene on Co and Fe Modified Mo/HZSM-5 Catalysts. **Chem. Commun.**, p. 1455-1456, 1997.
- LIU, W.; XU, Y.; WONG, S.-T.; WANG, L.; QIU, J. and YANG, N. Methane Dehydrogenation and Aromatization in the Absence of Oxygen on Mo/HZSM-5: A Study on the Interaction between Mo Species and HZSM-5 by Using <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.120, p. 257-265, 1997.
- LIU, Z.; NUTT, M. A. and IGLESIA, E. The Effects of CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub> co-Reactants on Methane Reactions Catalyzed by Mo/H-ZSM-5. **Catalysis Letters**, v.81, p.271-279, 2002.
- LIU, Z.; LI, L. and IGLESIA, E. Catalytic Pyrolysis of Methane on Mo/H-ZSM-5 with Continuous Hydrogen Removal by Permeation through Dense Oxide Films. **Catalysis Letters**, v.82, p.175-180, 2002.
- LU, Y.; MA, D.; XU, Z.; TIAN, Z.; BAO, X. and LIN, L. A High Coking-Resistance Catalyst for Methane Aromatization. **Chemical Communications**, p. 2048-2049, 2001.
- LUNSFORD, J. H. Catalytic Conversion of Methane to More Useful Chemicals and Fuels: a Challenge for the 21<sup>st</sup> Century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165-174, 2000.
- MA, D.; WANG, D.; SU, L.; SHU, Y.; XU, Y. and BAO, X. Carbonaceous Deposition on Mo/HMCM-22 Catalysts for Methane Aromatization: A TP Technique Investigation. **Journal of Catalysis**, v.208, p.260-269, 2002a.

- MA, D.; LU, Y.; SU, L.; XU, Z.; TIAN, Z.; XU, Y.; LIN, L. and BAO, X. Remarkable Improvement on the Methane Aromatization Reaction: A Highly Selective and Coking-Resistant Catalyst. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 8524-8530, 2002b.
- MA, D.; ZHANG, W.; SHU, Y.; LIU, X.; XU, Y. and BAO, X. MAS NMR, ESR and TPD Studies of Mo/HZSM-5 Catalysts: Evidence for the Migration of Molybdenum Species into the Zeolitic Channels. **Catalysis Letters**, v. 66, p. 155-160, 2000a.
- MA, D.; SHU, Y.; CHENG, M.; XU, Y. and BAO, X. On the Induction Period of Methane Aromatization over Mo-Based Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 194, p. 105-114, 2000b.
- MA, D.; SHU, Y.; BAO, X. and XU, Y. Methane Dehydro-Aromatization under Nonoxidative Conditions over Mo/HZSM-5 Catalysts: EPR Study of the Mo Species on/in the HZSM-5 Zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 314-325, 2000c.
- MA, H.; KOJIMA, R.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Efficient Regeneration of Mo/HZSM-5 Catalyst by Using Air with NO in Methane Dehydro-Aromatization Reaction. **Applied Catalysis A: General**, 275, p.183-187, 2004.
- MIGLIOLI, C. A. **Hidrogenação de Aromáticos Empregando Carbetos de Molibdênio Suportado em Alumina Promovido por Paládio**. 150 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, IME, 2000.
- MOLE, T.; ANDERSON, J. R. and CREER, G. The Reaction of Propane over ZSM-5-H and ZSM-5-ZN Zeolite Catalysts. **Applied Catalysis**, v. 17, p. 141-154, 1985.
- ONISHI, R.; LIU, S.; DONG, Q.; WANG, L. and ICHIKAWA, M. Catalytic Dehydrocondensation of Methane with CO and CO<sub>2</sub> toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5. **Journal of Catalysis**, v.182, p. 92-103, 1999.
- OSAWA, T.; NAKANO, I. and TAKAYASU, O. Dehydrogenation of Methane of Mo/HZSM-5. Effects of Additives in the Methane Stream. **Catalysis Letters**, v.86, p.57-62, 2003

- OYAMA, S. T.; YU, C. C. and RAMANATHAN, S. Transition Metal Bimetallic Oxycarbides: Synthesis, Characterization, and Activity Studies. **Journal of Catalysis**, v. 184, p. 535-549, 1999.
- OYAMA, S. T. and KIEFER, R. Carbides. In: KIRK-OTTMER Encyclopedia of Chemical Technology 4<sup>th</sup>. Ed., v. 4, John Wiley & Sons, Inc., 1992, p. 841-848.
- PIERELLA, L. B.; WANG, L. and ANUNZIATA, O. A. Methane Direct Conversion to Aromatic Hydrocarbons at Low Reaction Temperature. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 60, n. 1, p. 101-106, 1997
- RAMANATHAN, S. **New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides**. 1995. 106 p. Dissertation (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) – Clarkson University, 1995.
- RIVAL, O.; GRANDJEAN, B. P. A.; GUY, C.; SAYARI, A. and LARACHI, F. Oxygen-Free Methane Aromatization in a Catalytic Membrane Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.40, 2212-2219, 2001.
- ROCHA, A. S. **Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores à Base de Molibdênio Carburado Suportado em Zeólitas Y**. 244 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/DFQ/IQ, 2004.
- RUBIN, M.K. and CHU, P. Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use. **US Patent** 4954325, 1999.
- SCHUURMANN, Y. and MIRODATOS, C. Uses of Transient Kinetics for Methane Activation Studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 151, p. 305-331, 1997.
- SCHWARTZ, V., OYAMA, S. T. and CHEN, J. G. Supported Bimetallic Nb-Mo Carbide: Synthesis, Characterization, and Reactivity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 8800-8806, 2000.
- SHU, X.; FU, W.; HE, M.; ZHOU, M.; SHI, Z. and ZHANG, S. Rare Earth Containing High-Silica Zeolite Having Penta-Sil Type Structure and Process for the Same. **US Patent** 5232675, 1993.

- SHU, Y.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Improved Methane Dehydrocondensation on HMCM-22 and HZSM-5 Supported Rhenium and Molybdenum Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.252, p.315-329, 2003.
- SHU, Y.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Stable and Selective Dehydrocondensation of Methane Towards Benzene on Modified Mo/HMCM-22 Catalyst by the Dealumination Treatment. **Catalysis Letters**, v.81, p.9-17, 2002a.
- SHU, Y.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Pressurized Dehydrocondensation of Methane toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 Catalyst: Optimization of Reaction Parameters and Promotion by CO<sub>2</sub> Addition. **Journal of Catalysis**, v.206, p.134-142, 2002b.
- SHU, Y. and ICHIKAWA, M. Catalytic Dehydrocondensation of Methane towards Benzene and Naphthalene on Transition Metal Supported Zeolite Catalysts: Templating Role of Zeolite Micropores and Characterization of Active Metallic Sites. **Catalysis Today**, v.71, p.57-67, 2001.
- SHU, Y.; MA, D.; XU, L.; XU, Y. and BAO X. Methane Dehydro-aromatization over Mo/MCM-22 Catalysts: a Highly Selective Catalyst for the Formation of Benzene. **Catalysis Letters**, v.70, p.67-73, 2000a.
- SHU, Y.; MA, D.; BAO X. and XU, Y. Methane Dehydro-aromatization over a Mo/phosphoric Rare Earth-containing penta-sil type Zeolite in the Absence of Oxygen. **Catalysis Letters**, v.66, p.161-167, 2000b.
- SHU, Y.; XU, Y.; WONG, S.-T.; WANG, L. and GUO, X.. Promotional Effect of Ru on the Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen over Mo/HZSM-5 Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 170, p. 11-19, 1997.
- SOBALÍK, Z.; TVARŮŽKOVÁ, Z.; WICHTERLOVÁ, B.; FÍLA, V. and ŠPATENKA, Š. Acidic and Catalytic Properties of Mo/MCM-22 in Methane Aromatization: an FTIR Study. **Applied Catalysis A: General**, 253, p.271-282, 2003.
- SOBRINHO, E. V. **Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminização em Série**. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, 1993.

- SOLYMOSI, F.; NÉMETH, R.; ÓVÁRI, L. and EGRI, L. Reactions of Propane on Supported Mo<sub>2</sub>C Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 195, p. 316-325, 2000.
- SOLYMOSI, F. and SZÖKE, A. Conversion of Ethane into Benzene on Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5 Catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 166, p. 225-235, 1998.
- SOLYMOSI, F.; CSERÉNYI, J.; SZÖKE, A.; BÁNSÁGI, T. and OSZKÓ, A. Aromatization of Methane over Supported and Unsupported Mo-Based Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 165, p. 150-161, 1997.
- SOLYMOSI, F.; SZÖKE, A. and CSERÉNYI, J. Conversion of Methane to Benzene over Mo<sub>2</sub>C and Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5 Catalysts, **Catalysis Letters**, v. 39, p. 157-161, 1996.
- SOLYMOSI, F.; ERDOHELYI, A. and SZÖKE, A. Dehydrogenation of Methane on Supported Molybdenum Oxides – Formation of Benzene from Methane **Catalysis Letters**, v. 32, p. 43-53, 1995.
- SOUSA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G. and MOTA, C. Natural Gas Chemical Transformations: The Path to Refining in the Future. **Catalysis Today**, v. 101, p.3-7, 2005.
- SOUSA-AGUIAR, E. F.; CAMORIM, V. L. D.; ZOTIN, F. M. Z. and SANTOS, R. L. C. A Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-Containing Y Zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 25-34, 1998.
- SOUZA, M. I. **Avaliação Catalítica do Carvão de Níobio e Molibdênio Suportado em HZSM-5 na Reação de Desidroaromatização do Metano**. 143 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, 2003.
- STACH, H; JANCHEN, J. and LOHSE, U. Relationship Between Acid Strength and Framework Aluminum Content in Dealuminated Faujasites. **Catalysis Letters**, v.13, p.389-393, 1992.
- SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J.; WANG, H.; LI, Y.; SHEN, W.; XU, Y. and BAO, X. Creating Mesopores in ZSM-5 Zeolite by Alkali Treatment: A New Way to Enhance the Catalytic Performance of Methane Dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts. **Catalysis Letters**, v.91, p.155-167, 2003.

- SU, L.; XU, Y. and BAO, X. Study on Bifunctionality of Mo/HZSM-5 Catalysts for Methane Dehydro-Aromatization under Non-oxidative Condition. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.11, p.18-27, 2002.
- TAN, P. L.; WONG, K. W.; AU, C. T. and LAI, S. Y. Effects of Co-fed O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on the Deactivation of Mo/HZSM-5 for Methane Aromatization. **Applied Catalysis A: General**, 253, p.305-316, 2003.
- TAN, P. L.; LEUNG, Y. L.; LAI, S. Y. and AU, C. T. Methane Aromatization over 2wt% Mo/HZSM-5 in the Presence of O<sub>2</sub> and NO. **Catalysis Letters**, v.78, p.251-258, 2002.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S. **Síntese e Avaliação Catalítica de NbC**. 1994. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1994.
- VEDRINE, J. C.; DEJAIFVE, P. and GARBOWSKI, E. D. Aromatics Formation from Methanol and Light Olefins Conversions on HZSM-5 Zeolite: Mechanism and Intermediate Species. in *Catalysis by Zeolites*, B. Imelik *et al* (Ed.), p.29-37, 1980.
- WANG, D.; LUNSFORD, J. H. and ROSYNEK, M. P. Characterization of a Mo/ZSM-5 Catalyst for the Conversion of Methane to Benzene. **Journal of Catalysis**, v. 169, p. 347-358, 1997.
- WANG, H.; HU, G.; LEI, H.; and BAO, X. A Facile and Effective Method for the Distribution of Mo/HZSM-5 Catalyst Active Centers. **Catalysis Letters**, v.89, p.75-79, 2003a.
- WANG, H.; SU, L.; ZHUANG, J.; TAN, D.; XU, Y. and BAO, X. Post-Steam-Treatment of Mo/HZSM-5 Catalysts: An Alternative and Effective Approach for Enhancing Their Catalytic Performances of Methane Dehydroaromatization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 12964-12972, 2003b.
- WANG, L.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Selective Dehydroaromatization of Methane toward Benzene on Re/HZSM-5 Catalysts and Effects of CO/CO<sub>2</sub> Addition. **Journal of Catalysis**, v.190, p.276-283, 2000.

- WANG, L.; OHNISHI, R. and ICHIKAWA, M. Novel Rhenium-based Catalysts for Dehydrocondensation of Methane with CO/CO<sub>2</sub> towards Ethylene and Benzene. **Catalysis Letters**, v.62, p.29-33, 1999.
- WANG, L.; XU, Y.; WONG, S.-T.; CUI, W. and GUO, X. Activity and Stability Enhancement of Mo/HZSM-5 Based Catalysts for Methane Non-Oxidative Transformation to Aromatics and C<sub>2</sub> Hydrocarbons: Effects of Additives and Pretreatment Conditions. **Applied Catalysis A: General**, v.152, p.173-182, 1997.
- WANG, L.; TAO, L.; XIE, M.; XU, G.; HUANG, J. and XU, Y. Dehydrogenation and Aromatization of Methane under Non-Oxidizing Conditions. **Catalysis Letters**, v. 21, p. 35-41, 1993.
- WANG, L. and HALL, W.K. The Preparation and Genesis of Molybdena-Alumina and Related Catalyst Systems **Journal of Catalysis**, v.77, p.232-241, 1982.
- WEBER, R. S. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. **Journal of Catalysis**, v.151, p.470-474, 1995.
- WECKHUYSSEN, B. M.; WANG, D.; ROSYNEK, M. P. and LUNSFORD, J. H. Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal Ion ZSM-5 Zeolite I. Catalyst Characterization. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 338-346, 1998.
- WECKHUYSSEN, B. M.; ROSYNEK, M. P. and 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, p. 31-36, 1998.
- WONG, S.-T.; XU, Y.; WANG, L.; LIU, S.; LI, G.; XIE, M. and GUO, X. Methane and Ethane Activation without Adding Oxygen: Promotional Effect of W in W-Mo/HZSM-5. **Catalysis Letters**, v. 38, p. 39-43, 1996.
- XU, Y.; BAO, X. and LIN L. Direct Conversion of Methane under Nonoxidative Conditions. **Journal of Catalysis**, v.216, p.386-395, 2003.
- XU, Y. and LIN, L. Recent Advances in Methane Dehydro-Aromatization over Transition Metal Ion-Modified Zeolite Catalysts under Non-Oxidative Conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 188, p. 53-67, 1999.

- XU, Y.; LIU, W.; WONG, S.-T.; WANG, L. and GUO, X. Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen on Mo/HZSM-5 Catalysts before and after  $\text{NH}_4\text{OH}$  Extraction. **Catalysis Letters**, v. 40, p. 207-214, 1996.
- XU, Y.; LIU, S.; WANG, L.; XIE, M. and GUO, X. Methane Activation without Using Oxidants over Mo/HZSM-5 Zeolite Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 30, p. 135-149, 1995.
- YU, C. C.; RAMANATHAN, S.; DHANDAPANI, B.; CHEN, J. G. and OYAMA, S. T. Bimetallic Nb-Mo Carbide Hydroprocessing Catalysts: Synthesis, Characterization, and Activity Studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 512-518, 1997.
- YUAN, S.; LI, J.; HAO, Z.; FENG, Z.; XIN, Q.; YING, P. and LI, C. The Effect of Oxygen on the Aromatization of Methane over the Mo/HZSM-5 Catalyst. **Catalysis Letters**, v.63, p.73-77, 1999.
- ZHANG, J.-Z.; LONG, M. A. and HOWE, R. F. Molybdenum ZSM-5 Zeolite Catalysts for the Conversion of Methane to Benzene. **Catalysis Today**, v. 44, p. 293-300, 1998.
- ZHANG, C.-L.; Li, S.; YUAN, Y.; ZHANG, W.-X.; WU, T.-H. and 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, p. 207-213, 1998.

## **7 – ANEXO**

Trabalho Apresentado no 13 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul

**CARBETO DE MOLIBDÊNIO EM ZEÓLITA Y COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO NÃO-OXIDATIVO DE METANO.**













# 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](#)