UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N° 98 H

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química CEP. 50740-521 – Cidade Universitária- Recife - PE Telefaxs: 0-xx-81- 21267289



Estudo da Reação de Desidro-aromatização não oxidativa do Metano em Reator de Leito Fixo Diferencial com catalisador Ru-Mo/HZSM-5

Valdério de Oliveira Cavalcanti Filho

Orientadores:Prof. DSc. Mohand Benachour Prof. DSc. César Augusto Moraes de Abreu

Recife/PE

Julho/2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Valdério de Oliveira Cavalcanti Filho

Estudo da Reação de Desidro-aromatização não oxidativa do Metano em Reator de Leito Fixo Diferencial com Catalisador Ru-Mo/HZSM-5

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof^o DSc. Mohand Benachour

Prof^o DSc. César Augusto Moraes Abreu

C376e	Cavalcanti Filh Estudo da F	o, Valdério de Oliveira Reação de Desidro-aromatizaç	ão não oxidativa do
	Metano em Rea Mo/HZSM-5 / Va 2007. xvii, 165 folh	tor de Leito Fixo Diferencial co aldério de Oliveira Cavalcanti F nas. il : figs., tabs.	m catalisador Ru- ïlho Recife: O Autor,
	Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos, 2007.		
	Inclui bibliog	ırafia, Apêndice e Anexos.	
	1. Engenhar	ia Química. 2. Reatores Quími	cos. 3.Catálise I. Título. UFPE
	660.2	CDD (22. ed.)	BCTG/2007-120

Dissertação de Mestrado defendida em 30 de julho de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

ow & Chang leio

Prof.Dr. Mohand Benachour Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. César Augusto Moraes de Abreu Departamento de Engenharia Química da UFPE

Jone Geraldo Pacheco Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Departamento de Engenharia Química da UFPE

Virans

Prof.Dr. Antonio Souza de Araujo Departamento de Química da UFRN

Resumo

Rotas químicas adequadas para a ativação do metano e a produção de compostos de maior valor agregado são limitadas e a concretização delas constitui um desafio para a química da conversão do gás natural. Embora progressos significativos tenham sido alcançados na reação de desidro-aromatização do metano (MDA), severas limitações termodinâmicas, baixas conversões, formação de coque e conseqüente desativação do catalisador permanecem como principais obstáculos para a implementação desse processo reacional. Molibdênio suportado na zeólita HZSM-5 permanece entre os catalisadores mais promissores e a adição de um segundo metal promotor se mostrou capaz de melhorar a atividade do catalisador e a seletividade em benzeno. No presente trabalho, catalisadores 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 foram sintetizados, utilizado-se o método da co-impregnação com excesso de solvente, e caracterizados por diversas técnicas como Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Analise Termogravimétrica (ATG) e Analise de Área Superficial e Porosidade (BET). Testes catalíticos foram realizados a 973K, 1atm e tempos de contato entre 2639 e 5624 g.h/m³(STP) o que corresponde a velocidades espaciais entre 178 e 379 mL(STP)/g.h. Uma mistura metano-argônio 50:50 v/v% foi alimentada após pré-tratamento com hidrogênio por duas horas. Os métodos de caracterização mostram que, apesar de submetido aos diversos tratamentos usados durante a preparação do catalisador, o suporte manteve sua estrutura cristalina mesmo após 45 horas de reação Não foram detectados picos adicionais nos espectros de DRX e FT-IR após impregnação Ru/Mo provavelmente devido à completa dispersão dos metais sobre a superfície da HZSM-5 e/ou migração dos metais para o interior dos canais da zeólita. O catalisador sintetizado alcançou conversões e seletividades em benzeno tão altas quanto 10 e 74%, respectivamente, embora esse desempenho tenha sido influenciado pelo tempo de contato e pela fração molar de metano na alimentação. A avaliação da razão molar hidrogênio/benzeno mostrou que esta é fortemente dependente do tempo espacial alcançando valores diferentes daquele previsto pela estequiometria da reação. Depósitos de carbono na superfície do catalisador foram analisados a fim de se determinar teores de carbono e hidrogênio os quais se revelaram ser dependentes do tempo de contato. Um modelo baseado nos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood usando a abordagem de Hougen-Watson foi validado usando valores de constantes de adsorção da literatura. A constante cinética calculada a partir dos dados experimentais foi $3.8\pm0.9 \times 10^{-3}$ mol/g.h.atm.

Palavra-Chave: Desidro-aromatização do Metano, Ru-Mo/HZSM-5, Cinética, Reator Diferencial, Catálise

Abstracts

Chemical routes suitable for the activation of methane to produce valuable products are limited and its achievement consists in a challenge to the chemistry of the natural gas conversion. Although remarkable progresses have been achieved on the methane dehydroaromatization (MDA) reaction, low conversion caused bv severe thermodynamic limitations, coke formation and catalysis deactivation remain the main drawbacks to this reational process implementation. Molybdenum catalysts supported in the HZSM-5 zeolite rank among the most promising catalysts and the addition of a second metal promoter was demonstrated to enhance catalysis activity and selectivity to benzene. In the present work, 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 catalyst were synthesized by the method of co-impregnation with excess of solvent and characterisized using several techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy - Energy Dispersive X-ray (SEM-EDS), Infrared Spectroscopy with Fourier Transformed (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Surface Area and Porosity Analysis (BET). Catalytic tests were performed at 973K, 1atm and at contact times between 2639 and 5624 g.h/m³ (STP) which corresponds to a space velocity between 178 and 379 mL(STP)/g.h. A 50:50 v/v% methane-argon mixture was fed after catalysis pretreatment with hydrogen for 2 hours. The characterization methods showed that, in spite of being submitted to several treatments used during catalysts synthesis, support maintains its crystalline framework even after 45 hours of reaction. No additional peaks were detected in the DRX and FT-IR spectras after Ru/Mo impregnation probably due to completely dispersion of the metals over the surface of the HZSM-5 or metals migration into the zeolite channels. The synthesized catalyst achieved conversion and selectivity to benzene as high as 10 and 70%, respectively, although this performance was influenced by contact time and methane inlet molar fraction. The evaluation of the hidrogen/benzene molar ratio showed that it is contact time dependent achieving different values form that one previewed form reaction estequiometry. Carbon deposited onto catalytic surface was analyzed in order to determinate carbon and hydrogen content which was revealed to be contact-time dependent. A model based on Langmuir-Hinshelwood mechanisms using the approach suggested by Hougen and Watson was validated using adsorption constants values from literature. The kinetic constant calculated from experimental data was $3.8\pm0.9 \times 10^{-3}$ mol/g.h.atm.

Keywords: Methane dehydro-aromatization, Ru-Mo/HZSM-5, kinetics, Differential Reactor, Catalysis

Ao Senhor Criador do Universo: Seja bendito o nome de Deus de eternidade a eternidade, porque dele são a sabedoria e a força (Dn 2.20).

Agradecimentos

Nesta jornada de dois anos muitas coisas se passaram; muitas histórias pra contar. Quero agradecer especialmente a Deus, minha fortaleza e meu baluarte nos momentos de angústia e de desânimo frente às dificuldades de se fazer pesquisa no Brasil.

À minha família pelo suporte e apoio quando decidi deixar o emprego e investir na realização deste mestrado. Por toda compreensão na minha ausência e por todo apoio nas tormentas e dificuldades.

Aos meus orientadores: Ao Prof. Mohand Benachour pelo conhecimento transmitido, pelas frutíferas e prazerosas discussões e por todo apoio durante a realização deste trabalho. Ao Prof. César Abreu, pelo suporte.

Ao pessoal do Laboratório de Processos Catalíticos que fazem parte do grupo de aromatização do metano: Renato Teles, Maria Helena e José Celso.

Aos companheiros de turma com os quais pude discutir problemas, encontrar soluções e aprender novos caminhos.

Ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, na pessoa do Professor Antônio Araújo e de seus colaboradores: Stevie Hallen, Marcelo Souza e Hellyda Andrade pelo suporte na parte de preparação e caracterização de catalisadores.

Ao Laboratório de Metrologia do Instituto Tecnológico de Pernambuco, na pessoa do Professor Osmar Baraúna e de seus colaboradores pelo suporte e presteza na caracterização dos catalisadores.

A Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE por possibilitar a realização de algumas das caracterizações.

Ao Professor Alexandre Schuler pelo suporte na área de cromatografia.

Ao técnico Jafee Xavier do LAFEPE e ao Laboratório de Tecnologia dos Medicamentos do Departamento de Farmácia na preparação das pastilhas do catalisador.

Ao Marcelo do Departamento de Minas que sempre gentilmente nos atendeu.

Ao corpo técnico do LPC: Marcos, Manuel Carlos.

Ao programa de pós-graduação de Engenharia Química da UFPE pela oportunidade de cursar este mestrado e pela concessão da bolsa. Aos Professores do Programa pelos conhecimentos transmitidos. À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ABSTRACTS II AGRADECIMENTOS IV 1. INTRODUÇÃO 1 2. REVISÃO DA LITERATURA 5 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da vatores do Silicio/Aluminio na DAM 12 2.1.3. Influência da Adauresa Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Adaição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.1.5. EFITO DA MASSA DE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura. 29 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.3. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.4. Féito da Temperatura Pressão 32 2.6.1. Mecanismo Reacional. 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2.2. Cinética da Reação 44 2.6.3.2. Cinética da Reação 42 2.6.3.1. Mecanismo de formação do co	RESUMO	I
AGRADECIMENTOS IV 1. INTRODUÇÃO 1 2. REVISÃO DA LITERATURA 5 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.3. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térnicos dos Catalisadores Suportados 21 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.5. I. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. I. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.4. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.5. A MecANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADORE 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.1.2. Terpo de indução 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.1.2. Tempo de indução	ABSTRACTS	II
1. INTRODUÇÃO 1 2. REVISÃO DA LITERATURA 5 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES. 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da Suporte catalítico 6 2.1.3. Influência da Vatureza Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.1. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÊ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Matureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÀVEIS OPERACIONALS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2.1.<	AGRADECIMENTOS	IV
1. INTRODUÇÃO 1 2. REVISÃO DA LITERATURA 5 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES. 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da vação Silicio/Alumínio na DAM 12 2.1.3. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES. 26 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES. 26 2.4. 1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM. 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Teração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2. Cinética da Reação 41		1
2. REVISÃO DA LITERATURA 5 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES. 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da razão Silicio/Alumínio na DAM. 12 2.1.3. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura 29 2.5.3. Efeito do Tempo Espacial 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADORE 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2.2. Cinética da Reação 41 2.6.2.3. Castati	I. INTRODUÇAU	1
2. REVISÃO DA LITERATURA 5 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da Vazão Silicio/Aluminio na DAM 12 2.1.3. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 13 2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Matureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.3. Efeito Molar de Metano na Alimentação. 33 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.1.2. Tempo de indução 42 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1.		
2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES 6 2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da Vatareza Metal de transição 13 2.1.3. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5. Tatamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. IntERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.3. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação. 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADORE 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43	2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1.1. Influência do Suporte catalítico 6 2.1.2. Influência da Natureza Metal de transição 12 2.1.3. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura 33 2.5.4. Efeito da Fação Molar de Metano na Alimentação 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Cinética Química e Física 43 <	2.1. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES	6
2.1.2. Influência da razão Silício/Alumínio na DAM 12 2.1.3. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura 29 2.5.3. Efeito da Tempe Sacial 33 2.5.4. Efeito da Tempe Sacial 33 2.5.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1.1. 2.6.2. Cinética Química e Física 43 2.6.2.2. 42 <td>2.1.1. Influência do Suporte catalítico</td> <td> 6</td>	2.1.1. Influência do Suporte catalítico	6
2.1.3. Influência da Natureza Metal de transição 13 2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Sintese dos Catalisadores para a DAM 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.3. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6.1. MecANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna. 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna. 43 2.6.2.1. <td< td=""><td>2.1.2. Influência da razão Silício/Alumínio na DAM</td><td></td></td<>	2.1.2. Influência da razão Silício/Alumínio na DAM	
2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor 15 2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM	2.1.3 Influência da Natureza Metal de transição	13
2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM. 17 2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÊ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM. 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito do Tempo Espacial. 33 2.5.4. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.5. Efeito do Tempo Espacial. 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2. Cinética da Reação 44 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1. Materiais	2.1.4 Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor	15
2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa 19 2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. Efeito da Temperatura 29 2.5.1. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão 33 2.5.4. Efeito da Tempo Espacial 33 2.5.4. Efeito da Tempo Reacional 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência do coque 53 3.1. Sintrese Dos CATALISADORES 55 3.1. Materiais e Reagentes: 55 <tr< td=""><td>2.1.5 Síntese dos Catalisadores para a DAM</td><td> 10</td></tr<>	2.1.5 Síntese dos Catalisadores para a DAM	10
2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados. 21 2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL IMPREGNADO 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES. 26 2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão. 31 2.5.3. Efeito da Temperatura Pressão. 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação. 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação. 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque 53 3.1. <td< td=""><td>2.1.5. Suitese dos Calansadores para a Difinitional</td><td> 17</td></td<>	2.1.5. Suitese dos Calansadores para a Difinitional	17
2.1. Transferior METAL E O SUPORTE CATALÍTICO. 22 2.3. EFEITO DA MASSA DE METAL E O SUPORTE CATALÍTICO. 25 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES. 26 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES. 26 2.4. I. Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM 29 2.5.1. Efeito da Temperatura 29 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão. 31 2.5.3. Efeito da Temperatura Pressão. 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2. Cinética da Reação 44 2.6.3. Desativação do catalisador 49 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3.1. Sintrese DOS CATALISADORES 55 3.1.1.1. Sintese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de V	2.1.5.1. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados	17
2.2. INTRE INACIONAL DE OSTONTA DE CATALINACIONALITADE LO SOTONTA DE CATALINACIÓN DE CATALINACIÓN DE CATALINADORES	2.1.5.2. Interações entre Metal e o Suborte Catalítico	21
2.3. Enclito DA MISSA DE METAL IMMERICINADO 22 2.4. PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES	2.2. INTERAÇÕES ENTRE METAL E O SOTORIE CATALITICO	22
2.4.1 LETRATAMENTO DOS CATALISADORES. 20 2.4.1 Efeito da Natureza do Pré-tratamento 27 2.5. Efeito DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM. 29 2.5.1 Efeito da Temperatura. 29 2.5.2 Efeito da Temperatura Pressão. 31 2.5.3 Efeito da Temperatura Pressão. 33 2.5.4 Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação. 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1 Mecanismo Reacional 35 2.6.1.1 Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1 Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1 Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2 Cinética da Reação 44 2.6.3.1 Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2 Inibição da formação do coque 53 3.1 SINTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1 Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1 Sintes	2.5. EVEN DA MASSA DE METAL IMPREGNADO	25
2.4.1. Efeito da Valureza do l're-tratamento 27 2.5.1. Efeito da SVARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAM	2.4. I RE-IRATAMENTO DOS CATALISADORES	20
2.5. EFFITO DAS VARIAVEIS OFERACIONAIS SOBRE A DAM. 29 2.5.1. Efeito da Temperatura. 29 2.5.2. Efeito da Temperatura Pressão. 31 2.5.3. Efeito da Temperatura Pressão. 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação. 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação. 41 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação. 41 2.6.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2. Cinética da Reação 44 2.6.3. Desativação do catalisador 49 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.1.	2.4.1. Ejeno du ivalui eza do 1 re-tranamento	27
2.5.1. Efeito da Temperatura Pressão 31 2.5.2. Efeito da Tempo Espacial 33 2.5.3. Efeito do Tempo Espacial 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.1.2. Tempo de indução 42 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência da Reação 44 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3. MATERIAS E MÉTODOS 55 3.1. Síntese DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 </td <td>2.5. EFEITO DAS VARIAVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAIVI</td> <td> 29</td>	2.5. EFEITO DAS VARIAVEIS OPERACIONAIS SOBRE A DAIVI	29
2.5.2. Ejetio da Temperatura Pressa 31 2.5.3. Efeito da Tempo Espacial 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.1.2. Tempo de indução 42 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2. Cinética da Reação 44 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3. MATERIAS E MÉTODOS 55 3.1. SíNTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) 58	2.5.1. Ejello du Temperatura Progaão	29
2.5.3. Ejeno do Tempo Espacial 33 2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação 33 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINÉTICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR: 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1. Mecanismo Reacional 35 2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação 41 2.6.2. Tempo de indução 42 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2. Cinética da Reação 44 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3. MATERIAS E MÉTODOS 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.3. Difração de Raio X (DRX) 58	2.5.2. Efeito do Tempo Espacial	31
2.3.4. Ejetio da Fração Motar de Metano na Atimentação	2.5.5. Ejello do Tempo Espacial	33
 2.6. MECANISMO REACIONAL, CINETICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR:	2.5.4. Ejelio da Fração Molar de Melano na Alimeniação	33
 2.6.1. Mecanismo Reactonal	2.6. MECANISMO REACIONAL, CINETICA E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR:	33
2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediarios da Reação 41 2.6.1.2. Tempo de indução 42 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2. Cinética da Reação 44 2.6.3. Desativação do catalisador 49 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3. MATERIAS E MÉTODOS 55 3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) 58	2.0.1. Mecanismo Reacional	33
2.6.1.2. Tempo de Indução 42 2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna 43 2.6.2.2. Cinética da Reação 44 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 49 2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM 51 2.6.3.2. Inibição da formação do coque 53 3. MATERIAS E MÉTODOS 55 3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) 58	2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediarios da Reação	41
 2.6.2. Modelagem de Cinerica Química e Fisica	2.6.1.2. Tempo de indução $\sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sum_$	42
2.6.2.1. Resistencia a Transferencia de Massa Externa e Interna	2.6.2. Modelagem de Cinetica Química e Física	43
 2.6.2.2. Cinetica da Reação	2.6.2.1. Resistencia a Transferencia de Massa Externa e Interna	43
2.6.3. Desativação do catalisador	2.6.2.2. Cinetica da Keação	44
2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM	2.6.3. Desativação do catalisador	49
2.6.3.2. Inibição da formação do coque	2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM	51
3. MATERIAS E MÉTODOS 55 3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) 58	2.6.3.2. Inibição da formação do coque	53
 3. MATERIAS E MÉTODOS		
3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES 55 3.1.1. Materiais e Reagentes: 55 3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 56 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 57 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57 3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) 57 3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) 58	3. MATERIAS E MÉTODOS	55
3.1.1. Materiais e Reagentes:553.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5563.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES573.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)573.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)573.2.3. Difração de Raio-X (DRX)58	3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES	55
3.1.1.1.Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5563.2.CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES573.2.1.Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)573.2.2.Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)573.2.3.Difração de Raio-X (DRX)58	3.1.1. Materiais e Reagentes:	55
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	3.1.1.1. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5	56
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	57
3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)	3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.2.3 Difração de Rajo-X (DRX) 58	3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)	57
$J.2.5.$ Diffuçuo de Rato Λ (DRA)	3.2.3. Difração de Raio-X (DRX)	58
3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	58
3.2.5. Análises Termogravimétricas	3.2.5. Análises Termogravimétricas	59

226 Determinação do Ánas Superficial o Denosidado (PET)	50
3.2.0. Determinação de Area Superficial e Forosidade (DET)	
2.2.8 Determinação do Diâmetro das Dartículas	
2.2.0. Determinação do Diameiro das 1 articulas	
2.2.1 Análizos Chomatográficas	
2.2.2 Duo codimento Europinantal	
3.3.2. Proceaimento Experimental	
3.3.3. Definição das Grandezas para Analise dos Resultados.	
3.4. AVALIAÇÃO DAS RESISTENCIAS DE I RANSFERENCIA DE MASSA E	XTERNA E INTERNA. 66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	
4.1.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS	9 76
4.1.3. Difração de Raio-X (DRX)	
4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformata de	<i>Fourier (FT-IR) 82</i>
4.1.5. Análise Termogravimétrica	
4.1.6. Determinação de Área Superficial e Porosidade (BET)	
4.1.7. Analise Elementar	
4.1.8. Determinação de Diâmetro Médio das Partículas	
4.2. TESTES CATALÍTICOS E MODELAGEM CINÉTICA	
4.2.1. Efeito do Tempo Espacial	
4.2.1.1. Conversão do Metano	
4.2.1.2. Seletividade em Base de Carbono para os Principa	is Produtos da
Reação e o Coque	
4.2.1.3. Razão Molar H ₂ /C ₆ H ₆ Produzida	
4.2.2. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação	
4.2.2.1. Conversão do Metano	
4.2.2.2. Seletividade em Base de Carbono para os Principa	is Produtos da
Reação e o Coque	
4.2.2.3. Razão Molar H ₂ /C ₆ H ₆ Produzida	
4.2.3. Modelagem Cinética	
4.2.3.1. Macrocinética ou Cinética Física	
4.2.3.2. Microcinética ou Cinética Química Intrínseca	
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	
5.1 Concluções	101
5.2 SUCESTÃES DADA TRADALHOS EUTUDOS	
J.2. SUGESTOES PAKA I KABALHOS FUTUKOS	
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXOS	
APÊNDICE	

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Unidades constituintes de quatro zeólitas selecionadas e seus respectivos sistemas de poros (WEITKAMP, 2000)
Figura 2: Obtenção da forma ácida da zeólita12
Figura 3. Diagrama simplificado sumarizando métodos de mistura, transformação e carregamento em componentes catalíticos (SCHAWARZ et al., 1995)
Figura 4. Conversão de equilíbrio em função da temperatura para a reação de desidro- aromatização do metano a 1 atm e $Y_{A0} = 1$
Figura 5. Efeito da temperatura de reação sobre a conversão, a seletividade em benzeno e a seletividade em etileno. Reações conduzidas sobre 2,0%Mo/HZSM-5 a latm e 1400mL/(g.h) (CHEN et al., 1995)
Figura 6. Efeito da variação da pressão sobre a taxa de formação de benzeno sobre Mo/HZSM-5 a 973K e 1350mL/(g.h) (SHU et al., 2002)
Figura 7. Efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a conversão do metano sobre Ru-Mo/HZSM-5 a 1 atm e velocidade espacial de 270mL(STP)/(g.h) em diferentes temperaturas (ILIUTA et al., 2003a)
Figura 8. Efeito da fração molar inicial do metano sobre a taxa experimental da reação do metano sobre Ru-Mo/HZSM-5 a 1atm e velocidade espacial de 270mL(STP)/(g.h) em diferentes temperaturas (ILIUTA et al., 2003a)
Figura 9: Mecanismo da reação de desidro-aromatização baseado nas observações de SOLYMOSI et al. (1999a, b): espécies MoC_x como sítios para ativação do metano e formação de espécies com 2 carbonos. (TIAN et al., 2004)
Figura 10. Mecanismo da reação de aromatização baseado nas observações IGLESIA et al. (1997): Ativação, crescimento da cadeia e oligomerização do metano nos sítios ácidos da zeólita. Os sítios de MoC_x age apenas como um centro ativo para a dessorção do hidrogênio
Figura 11. Esquema apresentado por GUISNET e RIBEIRO (2004) dos quatro modos possíveis de desativação da HZSM-5 pelo coque
Figura 12. Esquema da montagem realizada para a execução dos testes catalíticos 62
Figura 13. Esquema de um grão de catalisador em presença da camada limite externa.
Figura 14. Micrografia da NH ₄ ZSM-5 usado como suporte na síntese dos diversos catalisadores com ampliação de 500 vezes
Figura 15. Micrografia de Ru-Mo/HZSM-5 calcinado, com ampliação de 900 vezes 73

Figura 16. Grãos do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 com ampliação de 1000 vezes 74
Figura 17. Micrografia eletrônica de um único grão de Ru-Mo/HZSM-5 ampliado 13000 vezes
Figura 18. Micrografia eletrônica de um único grão de Ru-Mo/HZSM-5 ampliado 21000 vezes
Figura 19. (a) Espectro de EDS para NH ₄ ZSM-5 obtido para a micrografia eletrônica apresentada em (b)
Figura 20. (a) Perfil de EDS para Ru-Mo/HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica apresentada em (b)
Figura 21. Difratograma obtido para NH_4HZSM -5. Em vermelho se destaca alguns dos principais picos do padrão da ZSM-5 disponível na literatura (TREACY et al., 2001). 78
Figura 22. Difratograma do catalisador Ru-Mo/HZSM-5
Figura 23. Comparação dos difratogramas do suporte, do sal precursor e do catalisador evidenciando a ausência de picos adicionais para Mo ou Ru
Figura 24. Comparação dos difratogramas obtidos para Ru-Mo/HZSM-5 antes e após 45h de reação
<i>Figura 25. Espectro de Infravermelho do heptamolibdato de amônio na faixa de 2000 a 400cm</i> ⁻¹
Figura 26. Espectro de Infravermelho de MoO_3 na faixa de 2000 a 400cm ⁻¹
Figura 27. Espectro de Infravermelho da zeólita ZSM-5 na forma amoniacal
Figura 28. Espectro de Infravermelho de RuCl ₃ -(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ /NH ₄ ZSM-5 84
Figura 29. Espectro de Infravermelho de Ru-Mo/HZSM-5 calcinado
Figura 30. Espectro de Infravermelho de Ru-Mo/HZSM-5 após 45 horas de reação 85
Figura 31. Comparação entre os espectros de absorção no Infravermelho na faixa de 2000 a 1000 cm ⁻¹ para $RuCl_3$ -(NH_4) ₆ Mo_7O_{24}/NH_4ZSM -5 e Ru - $Mo/HZSM$ -5 88
<i>Figura 32. Comparação entre os espectros de Ru-Mo/HZSM-5 antes e após 45 horas de reação obtidos na faixa de 2000-400cm⁻¹</i>
Figura 33.Curva de TG/DTG obtida para NH ₄ ZSM-5
Figura 34. Isoterma de adsorção/dessorção para Ru-Mo/HZSM-5

Figura 35. Isoterma de adsorção/dessorção para Ru-Mo/HZSM-5 após 45horas de reação
Figura 36. Origem do coque formado durante DAM e natureza das reações envolvidas.
Figura 37. Distribuição do tamanho de partícula para Ru-Mo/HZSM-5
Figura 38. Conversão total do metano em função do tempo para diferentes tempos espaciais a $T=973K$ e $Y_{A0} = 0,50$
Figura 39. Conversão total do metano no estado estacionário em função do tempo espacial a 973K e $Y_{A0} = 0,50$
Figura 40. Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes tempos espaciais a $T = 973K$ e $Y_{A0} = 0,50$. A linha pontilhada representa a conversão de equilíbrio do metano em benzeno
Figura 41. Conversão do metano em benzeno obtida no estado estacionário em função do tempo espacial a $T = 973K$ e $Y_{A0} = 0,50$. A linha pontilhada representa a conversão de equilíbrio do metano em benzeno
Figura 42. Seletividade em base de carbono para os principais produtos e coque, obtidos na reação do metano a $T = 973K$, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 5629$ g.h/m ³ 101
Figura 43. Seletividade em base de carbono para diversos produtos e coque, obtidos na reação do metano a $T = 973K$, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 4926$ g.h/m ³ 101
Figura 44. Seletividade em base de carbono para diversos produtos, inclusive coque, obtidos na reação do metano a $T = 973K$, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 4222$ g.h/m ³ 102
Figura 45. Seletividade em base de carbono para diversos produtos, inclusive coque, obtidos na reação do metano a $T = 973K$, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 3411$ g.h/m ³ 102
Figura 46. Seletividade em base de carbono para diversos produtos e coque, obtidos na reação do metano a $T = 973K$, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 3016$ g.h/m ³
Figura 47. Seletividade em base de carbono para diversos produtos e coque, obtidos na reação do metano a $T = 973K$, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 2639$ g.h/m ³
Figura 48. Efeito do tempo espacial sobre a seletividade alcançada no estado estacionário para benzeno, naftleno e coque durante a reação do metano $T = a 973K e$ $Y_{A0} = 0,50.$
Figura 49. Razão molar H_2/C_6H_6 em função do tempo para diferentes tempos espaciais a $T = 973K$ e $Y_{A0} = 0,50.A$ linha pontilhada representa a razão teórica
Figura 50. Razão molar H_2/C_6H_6 alcançada no estado estacionário em função do tempo espacial a $T = 973K$ e $Y_{A0} = 0,50$. A linha pontilhada representa a razão teórica 107

Figura 54. Conversão do metano em benzeno no estado estacionário em função da fração molar de metano na alimentação a $T = 973K e \tau_W = 3411 \text{ g.h/m}^3 \dots 111$

Figura 56. Seletividade em base de carbono para os principais produtos e coque obtidos na reação do metano a 973K, $\tau_W = 3411 \text{ g.h/m}^3 \text{ e } Y_{A0} = 0,80.....112$

Figura 57. Efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a seletividade no estado estacionário, para a reação do metano a T = 973K, 1atm e $\tau_W = 3411$ g.h/m³.... 114

Figura 60. Ajuste do Modelo Proposto para conversão do metano em benzeno em função do tempo de espacial sobre Ru-Mo/HZSM-5 a 973K, 1atm e $Y_{A0} = 0,50$ 119

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos sistemas de poros das zeólitas (ARAÚJO, 1999)7
Tabela 2. Efeito da natureza do suporte catalítico sobre a conversão e seletividade dometano para benzeno.11
Tabela 3. Efeito da razão SiO_2/Al_2O_3 no desempenho da DAM sobre Mo/HZSM-5 a 973K, 1atm e GHSV = $1000h^{-1}$ (SHU et al., 1999)
Tabela 4. Influência da natureza do metal de transição sobre a conversão do metano em benzeno
Tabela 5. Efeito da natureza do metal promotor adicionado a Mo/HZSM-5 sobre o desempenho da reação de desidro-aromatização do metano
Tabela 6. Influência das condições de pré-tratamento sobre a conversão do metano em benzeno e seletividade para etileno e aromáticos sobre Zr-Mo/HZSM-5. Reação conduzida a 200kPa, 923K e VS = 1440 mL(STP)·h ⁻¹ ·g ⁻¹ (WANG et al., 1997b) 27
Tabela 7. Influência da natureza do gás usado no pré-tratamento de Mo-Zn/HZSM-5 a 973K e 600h ⁻¹ sobre a conversão do metano e a seletividade para diversos produtos. 29
Tabela 8. Parâmetros obtidos por RIVAL et al. (2001) para o modelo fenomenológico(equação 16) proposto pelos autores.45
Tabela 9. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo proposto por ILIUTA et al.(2003a) para diferentes temperaturas.48
Tabela 10. Especificações do Reator de Quartzo usado para realização dos testes catalíticos
Tabela 11. Valores do Incremento de Volume de Difusão estrutural Atômica usado para determinar a Difusividade Molecular pelo Método de Fuller
Tabela 12. Resultados Quantitativos de EDX obtidos para HZSM-5. 76
Tabela 13. Resultado de EDX obtido para Ru-Mo/HZSM-5
Tabela 14. Comparação do grau de cristalinidade do Ru-Mo/HZSM-5 antes e após 45h de reação
Tabela 15. Descrição das principais bandas de absorção na região do infravermelhoobservadas e o tipo de vibração a elas associada
Tabela 16. Bandas de Absorção no Infravermelho do heptamolibdato de amônio etrióxido de molibdênio (CHEN et al, 1995).86

Tabela 17. Resumo dos Picos de TG/DTG para NH4ZSM-5)
Tabela 18. Resultados de Área Superficial para os catalisadores preparados. 91	ı
Tabela 19. Comparação de resultados de redução de área superficial após reação 92)
Tabela 20. Análise elementar de carbono e hidrogênio para os catalisadores após-45 horasde reação.93Tabela 21. Efeito do tempo espacial sobre a seletividade em diversos produtos para oreação do metano com Ru-Mo/HZSM-5 a $T = 973K$ e $Y_{A0} = 0,50$.105	5 2 2 5
Tabela 22. Valores mínimos e máximos obtidos para a fração de resistência externa	
Tabela 20. Análise elementar de carbono e hidrogênio para os catalisadores após-45 horas de reação	5 - 2

Tabela 23. Valores e mínimos e máximos obtidos para o critério de Weisz..... 117

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS LATINOS

Símbolo	Descrição	Unidade
$A_{i=14}$	Coeficientes do polinômio capacidade calorífica em função da temperatura	-
A_k	Área do composto k obtida pela integração do cromatograma	-
A _P	Área superficial de uma partícula de catalisador	m^2
а	Atividade	mol/m ³
C_i	Concentração molar do componente i	mol/m ³
C _{AS}	Concentração de A na saída do reator	mol/m ³
Cs	Concentração na superfície do catalisador	mol/m ³
c _p	Capacidade calorífica	J/mol
d	Diâmetro de uma molécula	m
d_P	Diâmetro da partícula do catalisador	m
D_A	Difusividade de A	m ² /h
De	Difusividade efetiva	m ² /h
D_{AB}	Difusividade molecular do componente A em B	m ² /h
Е	Energia de Ativação	kJ/mol
f	Fugacidade	Pa
$f_{ m k}$	Fator de resposta	-
$\mathbf{F}_{\mathbf{i}}$	Vazão Molar do Componente i	mol de i/h
$\mathbf{F}_{\mathbf{T}}$	Fluxo molar total no reator	mol/h
$H^0_{\rm f,j}$	Entalpia padrão de formação da espécie j	J/mol
K _P	Constante de Equilíbrio da Reação de Desidro-aromatização do metano em termos de Pressão	Pa ^{2/3}
kc	Coeficiente de transferência de massa	m/h
\mathbf{k}_2	Constante de velocidade da reação do metano baseado na reação superficial como etapa controladora (equação 22)	mol/g.h.atm
ℓ	Livre percurso médio	m
M_i	Massa molar da espécie i	g/mol
n	Número de moléculas por unidade de volume	m ⁻³
n_k	Número de átomos de C por molécula de k	-

Ñ	Número de Avogadro	mol ⁻¹
Р	Pressão	Pa
Pc	Pressão Crítica	Pa
$\mathbf{P}_{\mathbf{i}}$	Pressão parcial do componente i	Pa
Q	Vazão Volumétrica	m ³ /h
r _A	Taxa de consumo de A por unidade de massa de catalisador	mol/g.h
r_k	Taxa de formação de k por unidade de massa de catalisador	mol/g.h
r	Taxa de consumo de A por unidade de volume de reator	
R	Constante universal dos gases	J/m ³ .mol
Re	Número de Reynolds	-
R_P	Raio da partícula	m
$\mathbf{S}_{\mathbf{k}}$	Seletividade em k	-
Sc	Número de Schimdt	-
Sh	Número de Sherwood	-
$S^{0}_{\mathrm{f},j}$	Entropia padrão de formação da espécie j	J/mol.K
VA	Velocidade Média do Gás A	m/s
Vp	Volume da partícula do catalisador	m ³
VS	Velocidade Espacial (Q/W)	mL(STP)/min/g
Т	Temperatura	K
T _c	Temperatura Crítica	K
u	Velocidade do fluído	m/s
y_i	Fração Molar do Componente i	-
Y _{A0}	Fração Molar de Metano na Alimentação	-
W	Massa de catalisador	g
х	Conversão	-
X _{be}	Conversão de Equilíbrio do metano em benzeno pela reação de desidro-aromatização calculada numa determinada temperatura	-
$\overline{\mathbf{X}}$	Conversão adimensional: razao entre a conversão e a conversão de equilíbrio calculada para a reação nas mesmas condições.	-
X _B X _T	Conversão do metano em benzeno definido pela equação 30 Conversão total do metano definido pela equação 29	-

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade	
α	Ordem parcial aparente do metano (equação 16)	-	
β	Ordem parcial aparente do benzeno(equação 16)	-	
γ	Ordem parcial aparente do hidrogênio (equação 16)	-	
3	Porosidade do leito	-	
ε _A	Variação fracionária do volume por mol de A reagido, resultante da variação do número total de mols	-	
θ	Ângulo de incidência de feixe de raios-X	0	
π	Razão entre área e comprimento de uma circunferência	-	
Δc_p	Variação da Capacidade Calorífica da Reação	J/mol	
ΔG	Variação da Energia Livre de Gibbs da Reação	J/mol	
ΔH	Variação da Entalpia da Reação	J/mol	
ΔS	Variação da Entropia da Reação	J/mol.K	
Θ_{j}	Razão molar entre o número de mols iniciais da	-	
μ	Viscosidade dinâmica do fluido	Pa.s	
ρ	Massa especifica do fluido	g/m ³	
ρ_{cat}	Massa especifica do catalisador	g/m ³	
σ	Constante de Lennard-Johnson	-	
Σ_{v}	Incremento de volume de difusão estrutural e atômica	-	
τ	Coeficiente de tortuosidade	-	
$\tau_{\rm W}$	Tempo espacial	g.h/m ³	
$\Omega_{_{\mu}}$	Integral de colisão	-	

ÍNDICES

Símbolo	Descrição
A	Refere-se ao metano
i	Refere-se à espécie i qualquer
Ι	Refere-se ao componente inerte
S	Refere-se às condições na saída do reator
0	Refere-se ao estado inicial ou ao estado-padrão
j	Refere-se à espécie j qualquer

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG	Análise Termogravimétrica						
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller						
DAM	Desidro-aromatização do Metano						
DRX	Difração de Raio-X						
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de Energia						
	Dispersiva de Raios-X)						
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção						
	no Infravermelho com Transformada de Fourier)						
FID	Flame Ionization Detector (Detector de Ionização de Chama)						
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (Velocidade Espacial Horária de Gás)						
GN	Gás Natural						
GTL	Gas to Liquid						
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopia de						
	Energia de Ionização de Alta Resolução)						
IZA	International Zeolite Association						
ISS	Ion Scattering Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Ions)						
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura						
RTP	Redução a Temperatura Programada						
RMN	Ressonância Magnética Nuclear						
STP	Standard Temperature and Pressure (Condições Padrões de Temperatura						
	e Pressão)						
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de Condutividade Térmica)						
TPD	Temperatura Programada de Dessorção						
TPSR	Temperature-Programmed Surface Reaction (Reação de Superfície a						
	Temperatura Programada)						
UV-LRS	Ultra -Violet Laser Raman Spectrometry (Espectrometria Raman Laser						
	no Ultra Violeta)						
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons						
	Excitados por Raio X)						

1. INTRODUÇÃO

Apesar de o Brasil ser reconhecido pelo sucesso no uso de fontes de energias renováveis, o petróleo continua ainda ocupando uma posição de destaque na constituição da sua matriz energética (HINRICHS e KLEINBACH, 2002). Todavia, perspectivas de escassez deste recurso nas próximas décadas associadas à preocupação da redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa, levaram ao aumento do interesse na utilização do gás natural (GN) como matéria-prima para a obtenção de combustíveis alternativos (LU et al., 1999; HINRICHS e KLEINBACH, 2002, RIVAL et al., 2001). Reconhece-se neste contexto o surgimento de uma nova era, onde tecnologias mais limpas e renováveis substituirão a chamada era dos combustíveis fósseis. Durante esta transição, produção de hidrogênio e hidrocarbonetos a partir do gás natural deverá exercer um papel importante (XU et al., 2003).

Hoje, praticamente todos os grandes fabricantes já têm, em diferentes estágios de desenvolvimento e testes, um ou mais veículos, de diferentes tamanhos e modelos, movidos a células combustíveis, e uma das maiores preocupações dos especialistas é a ampliação da disponibilidade de hidrogênio (ASHLEY, 2005; WALD, 2004). Estudos mostram que métodos para geração de hidrogênio puro são caros, ou têm baixa disponibilidade, comparando-se com fontes renováveis como solar, eólica ou hidroelétrica, ou então liberam grandes quantidades de gases causadores do efeito estufa (WALD, 2004). Diante desta realidade, a produção de hidrogênio a partir do gás natural se revela uma alternativa promissora e viável. Entretanto, as maiores reversas de gás natural estão localizadas em áreas remotas cuja exploração é impedida pelos altos custos de transporte, sendo esses podendo ser reduzidos pela adoção de processos de conversão do GN *in-situ* para a produção de compostos com maior valor agregado (WAN et al., 2005).

Os métodos de produção de hidrogênio e combustíveis a partir do gás natural podem ser de natureza indireta ou direta, oxidativa ou não. Os métodos indiretos envolvem a

produção do gás de síntese (syngas, mistura de CO e H₂ de proporção variável) principalmente a partir da reforma a vapor, reforma seca e da oxidação parcial. Enquanto as reações de reforma são altamente endotérmicas, exigindo equipamentos robustos para transferência de calor, a oxidação parcial é levemente exotérmica e requer o uso de oxigênio ou ar (LUNSFORD, 2000). A conversão direta do metano em produtos de maior valor agregado elimina a etapa intermediária de produção do gás de síntese, apresentando-se conceitualmente como alternativa mais vantajosa economicamente (LUNSFORD, 2000). O processo de produção do gás de síntese pode representar cerca de 50% do custo de uma planta de produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de gases (Gas to Liquids, GTL) (FERREIRA et al., 2003). Não obstante, devido a sua configuração altamente estável, a transformação do metano em etano e/ou eteno é termodinamicamente bastante desfavorável e temperaturas além de cerca de 1473K são exigidas para a obtenção de um nível industrialmente prático de conversão (GRANDJEAN et al, 1997). Desde 1982, o acoplamento oxidativo do metano para a produção de etano e eteno tem sido alvo de muitas pesquisas no campo da catálise heterogênea. Ao longo de todos estes anos, contudo, nenhum catalisador capaz de alcançar conversões maiores que 25% e seletividades em C₂ além de 80% foi desenvolvido (XU e LIN, 1999; XU et al., 2003).

Recentemente, a conversão do metano em hidrocarbonetos superiores, principalmente aromáticos, em condições não oxidativas, produzindo, ainda, hidrogênio como valioso coproduto, vêm recebendo crescente atenção (HAMID et al., 2000). Apesar de termodinamicamente desfavorável, essa reação atraiu o interesse de diversos pesquisadores como uma abordagem alternativa desde anos 70, destacando-se na última década, o trabalho publicado por WANG et al.(1993) que reportou a desidro-aromatização do metano (DAM) para a produção de benzeno e hidrogênio sobre molibdênio suportado na zeólita HZSM-5

(Mo/HZSM-5) em um reator contínuo. Desde então, diversos outros catalisadores têm sido testados e Mo/HZSM-5 permanece sem dúvida entre os mais promissores (XU e LIN, 1999).

A alta seletividade alcançada pelo Mo/HZSM-5 se deve a chamada seletividade pela forma intimamente ligada a estrutura da zeólita (ZENG et al., 1998). Reconhecidas como uma nova classe de minerais em 1756 pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt, as zeólitas foram introduzidas pela Mobil Oil Corporation como um novo catalisador para o craqueamento nas refinarias e junto com elas, o conceito da seletividade de forma (KROSCHWITZ e HOWE-GRANT, 1998; GUISNET e RIBEIRO, 2004). Esta seletividade se deve ao fato dos sítios ativos estarem localizados nas cavidades ou nos canais do sistema poroso da zeólita os quais são predeterminados pela sua natureza estrutural, particularmente pela forma e tamanho dos poros. Desta maneira, a acessibilidade aos sítios e a natureza dos produtos químicos formados é controlada por restrições de origem estéricas (GUISNET e RIBEIRO, 2004). De estrutura porosa bidimensional com diâmetro de poros muito próximos ao diâmetro dinâmico da molécula do benzeno, a HZSM-5 como suporte para a aromatização do metano assegura eficientemente a inibição à formação de outros produtos (ZHANG et al., 1998).

A maior barreira para o desenvolvimento do processo de aromatização do metano, contudo, ainda é de ordem termodinâmica. Na prática, altas temperaturas são necessárias para alcançar conversões razoáveis, o que torna o processo economicamente pouco viável, além de comprometer a estabilidade do catalisador favorecendo a formação de coque e a perda do molibdênio (ZANG et al., 1998; ILIUTA et al., 2003b).

Além da possibilidade de produção de hidrogênio com alta eficiência, a co-produção de benzeno, tolueno e naftaleno agrega valor ao processo, uma vez que aromáticos de baixo peso molecular também são importantes matérias primas na indústria química e química fina e são usualmente produzidos pela reforma do petróleo (QI e YANG, 2004; ZESHAN et al., 1998).

O presente trabalho de pesquisa envolve o desenvolvimento de um estudo experimental da reação de desidro-aromatização do metano, em condições não oxidativas, com uso de catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas do tipo ZSM-5, empregando um reator laboratorial de leito fixo diferencial funcionando em diferentes condições operacionais. A avaliação do catalisador Ru-Mo/HZSM-5, uma vez sintetizado e caracterizado, é realizada com análise do efeito do tempo espacial e da fração molar de alimentação do metano sobre a conversão do metano e a seletividade em aromáticos e hidrogênio. Procurou-se, também, com a obtenção dos dados experimentais, ajustar um modelo cinético mecanístico imprescindível para a realização de futuros estudos de simulação e extrapolação do processo em escala maior.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Apesar de simplificadamente representada pela produção de benzeno e hidrogênio a partir de metano, conforme equação 1, a formação de outros produtos tais como eteno, etano, tolueno, naftaleno, água, monóxido e dióxido de carbono durante a reação do metano sobre catalisadores de Mo/HZSM-5 reforça a concepção de um complexo mecanismo catalítico muito além daquele simplesmente aqui representado.

$$CH_4 \longleftrightarrow \frac{1}{6}C_6H_6 + \frac{3}{2}H_2$$
(1)

Além disso, esta ausência de informações sobre os mecanismos da reação tornase um obstáculo no desenvolvimento de ferramentas para a promoção da seletividade, atividade e estabilidade dos catalisadores bem como da modelagem cinética do processo, fatores essenciais para o desenvolvimento industrial do processo.

Os trabalhos desenvolvidos sobre a DAM durante os últimos quatorze anos referem-se essencialmente ao desenvolvimento de novos catalisadores e a influência do método de preparação e de suas propriedades sobre o desempenho da DAM, o efeito de diversas variáveis operacionais, os possíveis mecanismos da reação e a formação do coque durante a reação. Sem dúvida, muitas alternativas para o desenvolvimento do processo foram apresentadas até agora, mas muito ainda permanece sem explicações plausíveis e necessitam de estudos mais aprofundados. Apresentam-se aqui nesta revisão apenas os aspectos mais relevantes destes trabalhos.

2.1. Desenvolvimento dos Catalisadores

Um dos focos atuais do estudo da desidro-aromatização do metano têm sido o desenvolvimento de novos catalisadores, buscando melhorias de desempenho e inibição da excessiva formação de coque durante a reação (XU et al., 2003). Para alcançar tal objetivo, os autores têm avaliado a influência do suporte catalítico (ZHANG et al., 1998; ICHIKAWA et al., 1999a; BAO et al., 2000a e 2000b; WU et al., 2005), da natureza do metal disperso sobre o suporte (SOLYMOSI e SZÖKE, 1996a; WANG et al., 1997b; WECKHUYSEN et al., 1998a; SHU et al., 2003; AMIN e KUSMIYATI, 2005; WANG et al., 2005) e da adição de um segundo metal capaz de agir como um promotor (CHEN et al., 1995; SHU et al., 1997 e 2003; LI et al., 1999; ZHANG et al., 2001; LIU et al., 2001; SARIOGLAN et al., 2004; KOJIMA et al., 2004). Além disso, diversas modificações do suporte têm sido sugeridas, visando à eliminação de sítios ativos indesejáveis e assim evitar a desativação precoce do catalisador (IGLESIA et al., 2002b; LIU et al., 2004; WU et al., 2005).

2.1.1. Influência do Suporte catalítico

Qualquer material com área superficial na ordem de 10-100 m²/g podem ser usados como suporte catalítico e típicos materiais incluem alumina, sílica, carvão ativado e polímeros. Sua alta cristalinidade, capacidade controlável da incorporação de sítios ácidos, estabilidade térmica e grandes áreas superficiais asseguram às zeólitas ampla aplicação na catálise industrial como suporte. Tal cristalinidade, por sua vez, garante uma característica única para a catálise: diâmetro de poros estritamente uniformes cujas dimensões são da ordem do tamanho das moléculas favorecendo a chamada seletividade pela forma na qual o ambiente restritivo dos poros da zeólita impede estericamente a formação de produtos indesejáveis (SCHWARZ et al., 1995; HAGEN, 1999; WEPTKAMP, 2000).

Estruturalmente falando, as zeólitas são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos com canais de diâmetros menores que 1,2nm (KROSCHWITZ e HOWE-GRANT, 1998). Os microporos das zeólitas podem ser classificados como estreitos, médios ou largos de acordo com a sua abertura como pode ser visto na Tabela 1 (ARAÚJO, 1999).

Tabela 1. Classificação dos sistemas de poros das zeólitas (ARAÚJO, 1999)						
Sistema de Poros	Numero de tetraedros na	Diâmetro do poro (nm)	Exemplo			
Estreito	8	0,35-0,45	Α			
Médio	10	0,45-0,60	ZSM-5			
Largo	12	0,60-0,80	X e Y			

Zeólitas são baseadas num arranjo tridimensional de tetraedros de SiO₄ e/ou AlO₄⁻ ligados pelos átomos de oxigênio para formar as chamadas unidades de construção secundária, as quais podem ser simples poliedros tais como cubos, prismas, hexágonos ou octaedros truncados (GUISNET e RIBEIRO, 2004). Finalmente, enormes redes são formadas pela interconexão destas unidades produzindo estruturas tridimensionais ocas, conforme pode ser visto na Figura 1 (HAGEN, 1999). Esta estrutura contém uma rede de canais ou espaços vazios bem definidos, interconectados e ocupados por cátions e moléculas de água. Esta água pode ser reversivelmente removida pelo aquecimento deixando intacta uma estrutura cristalina com microporos que podem representar mais de 50% do volume dos microcristais (KROSCHWITZ e HOWE-GRANT, 1998).



Figura 1. Unidades constituintes de quatro zeólitas selecionadas e seus respectivos sistemas de poros (WEITKAMP, 2000).

Conforme pode ser visto na Figura 1, a zeólita ZSM-5, atualmente denominada *Molecular Sieve Five* (MFI) pela *International Zeolite Association* (IZA), é construída a partir da unidade pentasil. Formada por uma estrutura bidimensional, ela possui um canal reto formado por anéis de 10 membros com diâmetro entre 0,51 e 0,57 nm e um outro canal aproximadamente circular, também com 10 membros, em forma de ziguezague que intercepta o primeiro e possui um diâmetro entre 0,51 e 0,57 nm (WEITKAMP, 2000; KROSCHWITZ e HOWE-GRANT, 1998). É esta estrutura que permite aos catalisadores de Mo/HZSM-5 alcançarem altas conversões e seletividade para benzeno na reação de desidro-aromatização do metano (ZHANG et al., 1998).

Em vista da sua importância industrial, do interesse científico intrínseco em sua complexidade estrutural e química diversificada, considerável esforços foram

empregados na síntese de zeólitas e atualmente algumas zeólitas já são fabricadas em grande escala e disponíveis comercialmente. Aluminosilicatos zeóliticos são usualmente sintetizados sob condições hidrotérmicas a partir de géis reativos em meio alcalino a temperaturas entre 80-200°C. Além disso, a síntese hidrotérmica requer como materiais precursores uma fonte de silício, alumínio, sódio e um direcionador estrutural. Este último, uma molécula orgânica tal como aminas ou sais de quaternário de amônio, são frequentemente referidos como *templates* visto que a estrutura da zeólita aparentemente se forma ao redor desta, em alguns casos encapsulando-as o que favorece o crescimento de uma fase cristalina desejada (CUNDY e COX, 2003; SILVA, 2004). A maior parte das zeólitas ricas em silício (Si/Al > 10) é sintetizada usando *templates* orgânicos os quais devem ser removidos após, geralmente por calcinação, para produzir materiais de poros abertos. Via de regra, as taxas de crescimento destes cristais tendem a diminuir à medida que a taxa Si/Al aumenta e o tempo relativamente curto requerido para a preparação de zeólitas alumínicas (de minutos a horas) torna-se mais extensivo para materiais ricos em sílica (de horas a dias) (CUNDY e COX, 2003).

Não há dúvidas entre a maior parte dos autores na literatura que as zeólitas, como suportes para catalisadores da desidro-aromatização, exercem uma função importante participando ativamente do processo catalítico sugerindo que Mo/HZSM-5 seja um catalisador bifuncional (CHEN et al., 1995). Isto ocorre geralmente com metais hidro/desidrogenantes que catalisam reações que se completam nos sítios ácidos de zeólitas, sendo, por isso, denominados catalisadores bifuncionais (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

WANG e seus cooperadores (1993) foram os primeiros a reconhecer o importante papel das zeólitas na reação do metano sobre Mo/HZSM-5. CHEN et al. (1995) apresentaram um mecanismo onde defendiam a existência de um efeito sinérgico

entre os sítios ácidos da HZSM-5 e o molibdênio. O estudo de compostos de molibdênio não suportados e suportados em HZSM-5 por SOLYMOSI et al. (1997) observaram alta seletividade para benzeno apenas sobre Mo suportado e consolidou o consenso dos autores quanto ao caráter bifuncional do catalisador.

As investigações de diversos autores revelaram uma forte influência da natureza do suporte empregado sobre o desempenho de catalisadores de molibdênio conforme apresentado na Tabela 1 (ZHANG et al., 1998 e 1999; ICHIKAWA et al., 1999a; BAO et al., 2000a e 2000b; ICHIKAWA e OHNISHI, 2002; WANG et al., 2004; WU et al., 2005). A análise da citada tabela revela que as zeólitas como suportes para catalisadores destinados a DAM apresentam desempenho superior e são capazes de promover uma maior seletividade para aromáticos, especialmente, aquelas do tipo HZSM-X(X = 5, 8 ou 11), HMCM-Y (Y = 22, 39, 41) e ZRP-1. Segundo os autores, a estrutura bidimensional dos poros destas zeólitas bem como seu diâmetro de poros próximos ao diâmetro dinâmico da molécula do benzeno são fatores essenciais para o desempenho superior da aromatização do metano em catalisadores suportados sobre tais zeólitas (ZHANG et al., 1998).

	Temperatura	Velocidade Espacial	Razão Si/A1	Conversão -	Seletividade				
Catalisador					C ₂	C ₆ H ₆	C10H8	Coque	Referência
	(K)	(mL/g.h)	01/111	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
3%Mo/HZSM-5	973	1600	25	6,9	4,5	91,3	-	-	ZHANG et al. (1998)
6%Mo/HZSM-8	973	1600	50	4,1	3,9	86,7	-	-	ZHANG et al. (1998)
3%Mo/HZSM-11	973	1600	50	7,6	5,3	91,6	-	-	ZHANG et al. (1998)
7%Mo/Hβ	973	1600	50	3,1	8,8	80,4	-	-	ZHANG et al. (1998)
3%Mo/HMCM-41	973	1600	50	0,9	8,7	80,1	-	-	ZHANG et al. (1998)
3%Mo/HSAPO-34	923	1600	-	0,6	10,1	72,9	-	-	ZHANG et al. (1998)
3,0%Mo/HSAPO-5	973	1600	-	0	0	0	-	-	ZHANG et al. (1998)
3,0%Mo/HX	973	1600	50	0,7	70,1	0	29,9	-	ZHANG et al. (1998)
3%Mo/HZSM-5	973	1440	79	9,4	3,8	40,9	16,9	36,1	ICHIKAWA et al. (1999a)
3%Mo/mordenita	973	1440	44	7,3	3,5	41	0	83,1	ICHIKAWA et al. (1999a)
3%Mo/USY	973	1440	-	6,4	2,2	10,5	0	84,3	ICHIKAWA et al. (1999a)
3%Mo/FSM-16	973	1440	320	6,8	2,2	6,6	0	87,7	ICHIKAWA et al. (1999a)
3%Mo/Al ₂ O ₃	973	1440	-	7,4	2,1	4	0	88,9	ICHIKAWA et al. (1999a)
6%Mo/nano-HZSM-5	973	1500	-	6,8	3,4	48	12,3	26,3	ZHANG et al. (1999b)
6%Mo/micro-HZSM-5	973	1500	-	10,5	3,2	56,2	16,8	18,9	ZHANG et al. (1999b)
6%Mo/HZRP-1	973	1500	-	10,5	2,3	50,7	29,1	12,5	BAO et al. (2000a)
15%Mo/HZRP-1	973	1500	-	10,1	2,4	51	17,9	17,3	BAO et al. (2000a)
6%Mo/HZSM-5	973	1500	-	10,6	3,3	57,8	19,8	18,1	BAO et al. (2000b)
6%Mo/HMCM-22	973	1500	-	10	3,4	80	4,4	12	BAO et al. (2000b)
3%Mo/ZRP-1	993	3000	50	8,9	-	95	-	-	ICHIKAWA e OHNISHI (2002)
3,0%Mo/ZSM-12	993	3000	40	4,3	-	10	-	-	ICHIKAWA e OHNISHI (2002)
8%Mo/HMCM-49	973	1500	-	11,5	-	-	-	-	WANG et al. (2004)
6%Mo/HMCM-36	973	1500	-	9,3	-	91,6	6,38	-	WU et al. (2005)
6%Mo/HMCM-22	973	1500	-	6,9	-	82,04	9,67	-	WU et al. (2005)

Tabela 2. Efeito da natureza do suporte catalítico sobre a conversão e seletividade do metano para benzeno.

2.1.2. Influência da razão Silício/Alumínio na DAM

A presença de átomos de alumínio na estrutura da zeólita é compensada por cátions diversos. A troca iônica destes cátions por íons NH_4^+ seguido por um tratamento térmico a cerca de 500-600°C (773-873K) dá origem aos chamados sítios ácidos de Brönsted e está resumido na Figura 2. Devido à natureza da origem destes cátions, a razão SiO_2/Al_2O_3 da zeólita tem acentuada influência sobre as suas propriedades ácidas: quanto menor esta razão, maior a quantidade de sítios ácidos de Brönsted. (WEITKEMP, 2000; GUISNET e RIBEIRO, 2004).



Figura 2: Obtenção da forma ácida da zeólita.

É amplamente aceito que razões SiO_2/Al_2O_3 baixas favorecem a reação de desidro-aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5 (SHU et al, 1999; HA et al., 2002; ICHIKAWA et al., 1999a; ZHANG et al., 1998). ICHIKAWA et al. (1999a) e SHU et al (1999) registram a máxima atividade para catalisadores com SiO₂/Al₂O₃ próximo a 40, conforme apresentado na Tabela 3, enquanto que HA et al (2002) clama por valores próximos a 7.

Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Conversão (%)
23,8	8,8
26,0	8,0
39,5	10,2
53,0	7,2
73,4	8,3
216	7,5
800	5,1
1900	6,3

Tabela 3. Efeito da razão SiO₂/Al₂O₃ no desempenho da DAM sobre Mo/HZSM-5 a 973K, 1atm e GHSV = 1000h⁻¹(SHU et al., 1999).

Alguns autores, entretanto, discordam desta visão e têm submetido a HZSM-5 a tratamentos como a desaluminação com vapor e a silanação buscando justamente uma redução no número de sítios ácidos de Brönsted disponíveis na superfície externa da zeólita a fim de favorecer a DAM (BAO et al., 2003a; IGLESIA et al., 2002b).

2.1.3. Influência da Natureza Metal de transição

Diversos metais suportados na zeólita HZSM-5 foram testados como catalisadores da desidro-aromatização do metano (ZENG et al., 1998, WECKHUYSEN et al., 1998a, LI et al., 1999, XU et al., 1995, SHU et al., 2003; ICHIKAWA e OHNISHI 2002) e alguns dos principais resultados estão reproduzidos na Tabela 4.

É notável que não apenas a conversão de metano alcançada mas também a seletividade em benzeno é fortemente afetada pela natureza do metal empregado. Também se observa que apesar do mecanismo da DAM envolver etapas de desidrogenação, metais de características moderadamente desidrogenantes alcançaram melhores resultados Molibdênio, Manganês, Tungstênio e Rênio se destacam entre os metais mais ativos e seletivos (XU et al., 1995; WECKHUYSEN et al.,1998a, XU e LIN, 1999; ICHIKAWA e OHNISHI, 2002; AMIN e PHENG, 2006). Alguns autores apesar de apresentarem novos catalisadores com ótimo desempenho, não efetuaram nenhum estudo comparativo entre estes e os catalisadores convencionais sob idênticas condições o que torna o trabalho dificilmente avaliável.

	1 4.50		encia da na	atureza uo meta	i uc ti ansiça		inetano em benzeno:
Catalisador	Razão Si/Al	Т	Р	Velocidade Espacial	$\overline{\mathbf{X}}$	Seletividade em Benzeno	Referência
	SI/AI	(K)	(MPa)	(mL/g.h)		(%)	
Zn	38	973	0,1	1500	0,083	69.9	ZENG et al. (1998)
2,0%W	38	1023	0,1	1500	0,34	94,3	ZENG et al. (1998)*
2,0%W	39	1073	0,1	1500	0,55	94,7	ZENG et al. (1998)*
2,0%Fe	25	1023	0,1	$(800h^{-1})$	0,20	61,8	WECKHUYSEN et al. $(1998a)^+$
2,0%Mo	25	1023	0,1	$(800h^{-1})$	0,35	72,2	WECKHUYSEN et al. $(1998a)^+$
2,0%V	25	1023	0,1	$(800h^{-1})$	0,15	31,6	WECKHUYSEN et al. (1998a)
2,0%Cr	25	1023	0,1	$(800h^{-1})$	0,05	72	WECKHUYSEN et al. $(1998a)^+$
2,0%W	25	1023	0,1	$(800h^{-1})$	0,12	50,8	WECKHUYSEN et al. $(1998a)^+$
Cu	25	1023	0,1	$(800h^{-1})$	0,10	~80	LI et al. $(1999)^{\#}$
2,0%Zn	50	973	0,115	1500	0,09	69,9	XU et al. (1995)
2,0%Cu	50	973	0,115	1500	0,05	50,1	XU et al. (1995)
2,0%Pt	50	973	0,115	1500	0,002	0	XU et al. (1995)
2,0%Ni	50	973	0,115	1500	0,0009	0	XU et al. (1995)
5%Re	40	973	0,3	1440	0,54	43	ICHIKAWA et al. (2000)
10%Re	40	973	0,3	2700	0,62	N.A.	SHU et al. (2003)
10%Re	40	1073	0,3	2700	0,33	N.A.	SHU et al. (2003)
3%W	30	1096	0,1	1500	0,53	14	AMIN e PHENG (2006) ^{\$}
2%W	30	1096	0,1	1500	0,77	46	AMIN e PHENG (2006)* ^{\$}
4%Mn	50	973	0,1	1600	0,50	75,6	TAN et al., (2006)

* Preparado a partir de solução cujo pH foi ajustado a 2-3 com ácido sulfúrico.
+ Pré-reduzido em CO (50mL/min) por diversas horas.
Preparado por troca iônica com o suporte.
\$ Reação conduzida na presença de cerca de 4% de O₂.
N.A. Não apresentado.
2.1.4. Influência da Adição de um Segundo Metal Promotor

Com o objetivo de promover os catalisadores de molibdênio suportados em HZSM-5, diversos metais foram estudados como possíveis promotores da reação e alguns resultados estão resumidos na Tabela 5.

O mecanismo de ação destes metais ainda não foi devidamente elucidado e o efeito promotor de alguns destes não é unanimemente aceito. Conforme se conclui através da análise da Tabela 5, Ru, Zn, Cu, Zr, Fe, V e W se mostraram capazes de melhorar tanto a seletividade quanto a estabilidade do catalisador de molibdênio suportando em HZSM-5 (SHU et al., 1997; WANG et al. 1997b; BURNS et al., 2006) enquanto que o papel de cobalto e platina como promotores permanece sobremodo controverso. CHEN et al. (1996) observaram que a adição de Pt a 2,0%Mo/HZSM-5 não influenciou significativamente o desempenho do catalisador, porém prolongou a atividade do citado catalisador. Por outro lado, TAN et al (1997) e SILY et al. (2006) questionam a validade desta relação observando que a adição de Pt apesar de prolongar a atividade do catalisador diminui levemente a conversão em benzeno enquanto aumenta a formação de coque. Semelhantemente, LIU et al. (1997) e ICHIKAWA et al (1999b e 1997) relatam uma extraordinária promoção de Mo/HZSM-5 pela adição de Co enquanto que BURNS et al. (2006) contestam esta afirmação registrando que nenhum efeito promotor significativo foi observado em seus próprios experimentos.

A avaliação do catalisador apropriado deve considerar aspectos como seletividade, estabilidade, vida útil, resistência mecânica e custo de fabricação. Alguns autores clamam pela descoberta de novos catalisadores baseado apenas em poucos testes catalíticos realizados em poucas horas de estudo sem ainda considerar o custo da adição de pequenas quantidades de metais tais como rutênio, platina e paládio (ARMOR,2005).

Dromotor	Concentração	Catalisador	Razão	Т	Р	\overline{V} VS \overline{V}	$\overline{\mathbf{v}}$	v Seletividade	Dofonôncio	
romotor	(% m/m)	Catansauor	Si/Al	(K)	(MPa)	(mL/g.h)	- X	Benzeno (%)	a)	
Li	0,1	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,35	65,7	CHEN et al. (1995)	
Li	1,0	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,02	0,0	CHEN et al. (1995)	
Р	0,1	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,45	79,8	CHEN et al. (1995)	
Р	1,0	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,28	73,0	CHEN et al. (1995)	
Pt	1,0	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,57	81,3	CHEN et al. (1996)	
La	1,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,40	87,9	WANG et al. (1997b)	
W	0,5	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,49	87,5	WANG et al. (1997b)	
V	1,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,33	77,8	WANG et al. (1997b)	
Zr	1,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,63	86,5	WANG et al. (1997b)	
Zr	2,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,41	79,4	WANG et al. (1997b)	
Ru	0,1	2%Mo/HZSM-5	50	973	0,2	1500	NI	65,6	SHU et al. (1997)	
Ru	0,5	2%Mo/HZSM-5	50	973	0,2	1500	NI	73,8	SHU et al. (1997)	
Pt	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1300	0,41	NI	TAN et al. (1997)	
Pd	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1280	0,40	NI	TAN et al. (1997)	
Ru	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1170	0,36	NI	TAN et al. (1997)	
Ir	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1100	0,34	NI	TAN et al. (1997)	
Ru	0,5	3%Mo/HZSM-5	30	873	0,1	270	0,47	NI	RIVAL et al. (2001)	
Co	NI	3%Mo/HZSM-5	40	973	0,1	960	0,25	NI	BURNS et al. (2006)	
Fe	NI	3%Mo/HZSM-5	40	973	0,1	960	0,67	NI	BURNS et al. (2006)	
Ga	NI	3%Mo/HZSM-5	40	973	0,1	960	0,42	NI	BURNS et al. (2006)	
Ru	0,3	2%Mo/HZSM-5	28	973	0,1	$(2700h^{-1})$	0.30*	28.8^{+}	SILY et al. (2006)	
Pd	0.3	2%Mo/HZSM-5	28	973	0.1	$(2700h^{-1})$	0.11*	19.4+	SILY et al. (2006)	
Ru-Pd	0,3-0,3	2%Mo/HZSM-5	28	973	0,1	$(2700h^{-1})$	0,18*	25,8+	SILY et al. (2006)	

Tabela 5. Efeito da natureza do metal promotor adicionado a Mo/HZSM-5 sobre o desempenho da reação de desidro-aromatização do metano.

NI = Não-informado * Conversão média

⁺ Seletividade média

2.1.5. Síntese dos Catalisadores para a DAM

O desempenho de um catalisador indiscutivelmente depende do seu método de preparação que comumente inclui a preparação de um suporte adequado e a deposição da fase ativa (KROSCHWITZ e HOWE-GRANT, 1998). A preparação de qualquer catalisador envolve uma seqüência de diversos processos complexos, muitos dos quais não completamente entendidos. Como resultado, uma pequena variação nos detalhes preparativos pode resultar numa drástica alteração das propriedades finais do catalisador. O objetivo é, pois, não somente desenvolver um catalisador estável, ativo e seletivo, mas também, capaz de ser produzido e reproduzido comercialmente (SCHWARZ et al., 1995).

Os catalisadores suportados são sólidos não uniformes a nível molecular ou cristalino e consistem usualmente de uma fase ativa dispersa sobre um portador, o suporte, e a reação catalítica normalmente ocorre na superfície interna, nos poros, deste suporte (SCHWARZ et al., 1995).

A preparação de catalisadores envolve uma seqüência de diversos procedimentos de complexidade não totalmente esclarecida. Tais métodos baseiam-se fundamentalmente em processos de mistura ('blending'), deposição ('mouting') ou transformações químicas ('transforming') conforme sumarizado na Figura 3 (SCHWARZ et al., 1995). A preparação de catalisadores suportados, por conseguinte, envolve a deposição e estabilização de um material cataliticamente ativo sobre uma fase sólida pré-fabricada, chamada de suporte.



Figura 3. Diagrama simplificado sumarizando métodos de mistura, transformação e carregamento em componentes catalíticos (SCHAWARZ et al., 1995).

Desta maneira, ao menos em parte as propriedades mecânicas do catalisador final dependem do suporte pré-existente. Catalisadores preparados em suportes préformados, como é o caso das zeólitas, podem ainda terem a fase ativa não uniformemente distribuída sobre sua estrutura, o que pode ser bastante indesejável (SCHWARZ et al., 1995).

Visto que a ZSM-5 é comercialmente disponível, a preparação de catalisadores para a desidro-aromatização do metano baseados nesta zeólita envolve basicamente a deposição da fase ativa, normalmente o molibdênio na forma de heptamolibdato de amônio.

2.1.5.1. Métodos de Deposição da Fase Ativa

A maneira na qual o componente ativo do catalisador é introduzido sobre o suporte bem como a natureza e a intensidade da interação precursor-suporte têm uma significativa influência nas propriedades do catalisador final (XU e LIN, 1999; SCHWARZ et al., 1995). Vários métodos têm sido empregados por diversos pesquisadores para a deposição dos metais sobre o suporte catalítico na preparação de catalisadores para a DAM:

- Impregnação úmida incipiente, onde uma quantidade calculada a partir do volume dos poros da zeólita é usada para depositar o metal desejado (BAI et al., 2004 e 2003; XIE et al., 2004; BAO et al. 2002, SHU et al. 2002, MERIAUDEAU et al., 2000);
- Impregnação convencional com um excesso de solução que é posteriormente eliminada por evaporação ou drenagem (ICHIKAWA et al., 2004 e 1999a; BAO et al., 2003a);

- Co-impregnação usada para catalisadores bimetálicos, podendo ser convencional ou úmida incipiente (WANG et al., 1997b; ILIUTA et al, 2003a);
- Mistura física mecânica entre MoO₃ e o suporte catalítico (WANG et al., 2004; ZHANG et al., 1998; IGLESIA et al., 1999);
- Troca iônica entre os sítios ácidos da zeólita e algum metal (WECKHUYSEN et al., 1998a);
- Deposição química a vapor através de compostos voláteis de molibdênio (MALINOWSKI et al., 2004; HASSAN e SAYARI, 2006).

Não obstante a quantidade de métodos empregados pelos diversos pesquisadores na preparação dos catalisadores para a DAM, a variedade de condições aplicadas por estes, torna a simples comparação destes resultados de pouca relevância. Na avaliação do melhor método de preparação WECKHUYSEN et al. (1998a) mostraram que X/HZSM-5 (X = Mo, Cr, V, W e Fe) preparado por impregnação úmida incipiente apresenta atividade catalítica superior aquele preparado por troca iônica no estado sólido. IGLESIA et al., (1999) contrariam esta assertiva afirmando que a conversão do metano em catalisadores preparados por mistura mecânica dos pós de MoO₃ e HZSM-5 são similares àqueles obtidos por impregnação úmida incipiente. Demais autores usaram seus próprios métodos apenas, efetuando comparações com o que já estava registrado na literatura, muitas vezes em condições totalmente distintas.

A deposição de materiais dissolvidos em meio aquoso sobre um suporte adequado geralmente é alcançada através dos chamados métodos de impregnação. Nestes métodos, certo volume de solução contendo o precursor da fase ativa é posto em contato com o suporte sólido. Quando a interação entre precursor e suporte é fraca, o método da impregnação úmida incipiente seguida de secagem pode ser aplicado. Nesta técnica, um excesso de solvente é usado e após certo tempo de contato, o excesso de solvente é evaporado e o catalisador seco. A quantidade de precursor carregado e sua distribuição sobre a superfície do grão de catalisador dependem significativamente destas duas etapas iniciais (SCHWARZ et al., 1995). Apesar da ausência de um estudo comparativo mais amplo, a maior parte dos pesquisadores tem preparado Mo/HZSM-5 por métodos de impregnação usando $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$ como material de partida. Assim, as espécies de molibdênio na forma de $Mo_7O_{24}^{6-}$, se depositariam sobre a superfície externa da zeólita e migrariam para dentro dos canais após calcinação sob a forma de cristalitos de MoO₃ (XU et al., 2003; LIU et al., 2005).

2.1.5.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores Suportados

Após impregnação, os catalisadores suportados são submetidos a tratamentos térmicos visando à obtenção da fase ativa na forma final e promover sua melhor dispersão sobre o suporte (FIGUEIROA e RIBEIRO, 1987). Para melhorar a difusão e migração das espécies de MoO_x após impregnação sobre HZSM-5 dois parâmetros exercem papel crucial, a temperatura e o tempo da calcinação (LIU et al., 2005)

Medidas de espectroscopia de íon (ion scattering spectroscopy, ISS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) realizadas por WANG et al., (1997a) confirmaram que após calcinação a altas temperaturas (773 – 973K), o molibdênio em amostras de Mo/HZSM-5 se dispersa e se distribui não - uniformemente na superfície externa da zeólita e certa porção deste migra para dentro dos canais. O efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho catalítico de 2%Mo/HMZS-5 foi avaliado for TAN et al. (2002) cujos resultados demonstraram que calcinações em temperaturas iguais ou superiores a 750°C (1023K) praticamente suprimem a atividade catalítica do catalisador como também conduz a desaluminação da zeólita e perda de sua cristalinidade, conforme será mais detalhadamente discutido na próxima seção.

Condições de calcinação empregadas pela maior parte dos autores, 773K durante 4-6h, é apontada por LIU et al. (2005) como insuficiente visto que, segundo afirmam estes autores, difusão, migração e fixação das espécies de molibdênio pelos sítios ácidos de Brönsted são processos relativamente lentos. Os autores testaram catalisadores convencionais calcinados entre 3 e 30h obtendo a menor depreciação da taxa de consumo de metano com o tempo de reação para um tempo de calcinação de 18h.

2.2. Interações entre Metal e o Suporte Catalítico

Desde que tanto a calcinação dos catalisadores quanto a própria reação se processam a temperaturas tão altas quanto 973K, vários tipos de interação entre suporte e metal podem ocorrer. Estas interações ocorrem principalmente entre o metal e os sítios ácidos da zeólita, bem como entre este metal e o alumínio estrutural e certamente têm um singular significado para o entendimento da desidro-aromatização do metano (XU e LIN, 1999).

Segundo alguns autores, estas interações podem levar a um decréscimo da cristalinidade da zeólita. Análises de Difração de Raio X (DRX), de Área Superficial pelo Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e de capacidade de armazenamento de NH₃ (NH₃ Uptakes and Storage Capacity) a 573K revelaram que o volume dos microporos, a área superficial, a cristalinidade do suporte e a acidez do suporte HZSM-5 são reduzidos após a impregnação do molibdênio (CHEN et al., 1995).

Sublimação e migração superficial de molibdênio tornam-se possíveis a altas temperaturas. Alcançando pressões de vapor de 56Pa para $(MoO_3)_n (2 \le n \le 5)$ e 4,9 Pa para $MoO_2 (OH)_2$ a 973K, a sublimação de MoO_3 é detectável a temperaturas entre 623-673K. Entre 673 e 773K, espécies de MoO_x podem migrar para dentro dos canais da zeólita, mas não reagem com os grupos OH. A reação com tais grupos só ocorre entre 773K e 973K, conforma apresentado na equação (2). A quantidade de água formada durante a reação bem como o número de grupos OH remanescentes sugerem que as espécies de molibdênio existem na forma de dímeros $(Mo_2O_5)^{2+}$ interagindo com dois sítios vizinhos e adquirindo a estrutura ditetraédrica de $(Mo_2O_7)^{2-}$ ancorados no oxigênio estrutural (IGLESIA et al., 1999).



Medidas experimentais confirmam esta idéia de IGLESIA et al. (1999) revelada pela equação (2) de que a introdução de molibdênio diminui a quantidade de sítios ácidos de Brönsted disponíveis (LIU et al., 2005). Segundo IGLESIA e colaboradores (1999), espécies de molibdênio situadas na superfície externa da zeólita são menos estáveis e menos ativas para a reação de desidro-aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5 preparado mistura no estado sólido de MoO₃ em pó e HZSM-5.

A redução das espécies $(Mo_2O_5)^{5+}$ durante o período de indução causa a formação de *clusters* de MoC_X (0,6-0,1 nm) contendo cerca de 10 átomos de Mo e a regeneração dos grupos OH inicialmente substituídos durante a síntese do catalisador (IGLESIA et al., 2001a) como esta representado na equação 3.



Com o acima mencionado os autores têm considerado a hipótese destas espécies de molibdênio que migram para o interior da zeólita e que possivelmente estão associadas a sítios ácidos exerçam um importante papel na DAM (LIU et al., 2005). SU et al., (2002) afirmam que os sítios ácidos de Brönsted são a *"driving force"* para a migração das espécies MoO_x, e registram que para razões Si/Al > 125 tais espécies não são capazes de migrar para os canais da zeólita. Importante perceber que tal catalisador, preparado com ZSM-5 com razões sílica-alumina tão alta apresenta baixa atividade para a DAM (XU et al., 2003). Uma melhor atividade catalítica alcançada por Mo/HZSM-5 submetida a tratamentos com vapor d'água por 5h antes da reação também é atribuída a uma melhor migração das espécies de molibdênio para dentro dos canais (LU et al, 1999).

Recentemente, LI et al. (2006) realizaram a análise estrutural de catalisadores em Mo/HZSM-5 preparado por mistura mecânica usando o método de Rietveld mostraram que as espécies de molibdênio existem na ZSM-5 sob duas formas: unidades $[Mo_5O_{12}]^{6+}$ dentro dos canais da zeólita (possivelmente associados aos sítios ácidos conforme sugere LIU et al., 2005) e cristalitos de óxido de molibdênio (<3nm) altamente dispersos na superfície externa que posteriormente seriam reduzidas durante o período de indução da reação para MoO_xC_y e [Mo₅O_xC_y]ⁿ⁺, respectivamente.

2.3. Efeito da Massa de Metal Impregnado

O efeito da massa do metal empregada na síntese dos catalisadores para a DAM foi avaliado por diversos autores (CHEN et al., 1995; WECKHUYSEN et al., 1998a; LIU et al., 1997; ZHANG et al., 1998; LU et al., 1999; LI et al., 2006; SKUTIL e TANIEWSKI, 2006). Os primeiros trabalhos revelaram que independentemente da natureza do metal de transição empregado, o melhor desempenho é alcançado para catalisadores preparados com 2 a 3% de metal, sendo, pois, prejudicial o emprego de quantidades maiores (CHEN et al., 1995; WECKHUYSEN et al., 1998a). SKUTIL e TANIEWSKI (2006) avaliaram diversas amostras de Mo/HZSM-5 contendo entre 0,5 e 6,0% de Mo, a 1023K e 1500 cm³g⁻¹h⁻¹ e encontram o maior rendimento em benzeno para as reações conduzidas na presença de 4%Mo/HZSM-5. Segundo LIU e colaboradores (1997), baixas concentrações de Mo seriam necessárias para manter a integridade da estrutura (framework) do suporte bem como evitar a irreversível formação de Al₂ (MoO₄), extra-estrutural (extraframework).

Em seu estudo comparativo da influência de diferentes zeólitas sobre a reação de desidro-aromatização do metano, ZHANG et al. (1998) encontraram uma ótima percentagem de 3-6% para MoO₃ suportado em HZSM-8 e 3-7% para o mesmo metal suportado em H-β. Comparando seus resultados com valores obtidos para a HZSM-5, os autores atribuíram esta variação à diferença de estrutura cristalina e sistema de poros entre estes suportes.

Ao contrário dos resultados anteriormente apresentados, LU et al. (1999) usaram durante a etapa de ativação do catalisador um pré-tratamento a base de hélio a 773K durante 0,5h e obtiveram uma atividade idêntica para catalisadores contendo entre 4 e 14% de molibdênio. Análises de DRX não evidenciaram qualquer perda de cristalinidade muito menos qualquer formação de $Al_2(MoO_4)_3$. Os autores acreditam que nem a temperatura de calcinação nem a quantidade de metal, mas a valência do molibdênio é o fator crucial para a decomposição da estrutura da zeólita.

Por fim, LI et al. (2006) registraram um aumento da conversão e da seletividade para benzeno à medida que aumentaram o percentual mássico de molibdênio em Mo/HZSM-5 preparado por mistura mecânica.

Cada autor procurou explicar seus resultados em termos de desaluminação, formação de diferentes espécies de Mo, algumas ativas outras não, porém fica claro que o efeito da quantidade de molibdênio sobre o desempenho do catalisador ainda não foi elucidado e demanda por mais investigações.

2.4. Pré-tratamento dos catalisadores

Também chamado de ativação, o pré-tratamento consiste em submeter o catalisador in situ ao contato com um gás antes do inicio da reação a fim de promover a formação de novas fases do metal, ativas durante a reação (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Estes tratamentos podem ser de natureza oxidativa, com oxigênio ou ar sintético, redutora, com hidrogênio, ou ainda, inerte, usando argônio, hélio ou nitrogênio. Já foi demonstrado que o desempenho dos catalisadores de molibdênio para a DAM é bastante sensível ao tipo de pré-tratamento empregado (WANG et al., 1997b). Além disso, não apenas a natureza do gás usado mas também a temperatura utilizada neste pré-tratamento se mostraram essenciais para a otimização do desempenho dos catalisadores durante a DAM.

2.4.1. Efeito da Natureza do Pré-tratamento

WANG et al. (1997b) foram os primeiros a estudarem os efeitos sobre a conversão inicial, a seletividade para benzeno e etileno, do tipo e condições de tratamento empregado na ativação de Mo-Zr/HZSM-5. Seus resultados obtidos para diferentes gases empregando temperaturas de tratamento entre 773 e 923 K estão reproduzidos na Tabela 6.

Tabela 6. Influência das condições de pré-tratamento sobre a conversão do metano em benzeno e seletividade para etileno e aromáticos sobre Zr-Mo/HZSM-5. Reação conduzida a 200kPa, 923K e VS = 1440 mL(STP)·h⁻¹·g⁻¹ (WANG et al.,1997b)

Condições de Pré-tra	itamento	Conversão	Seletividade (%)		
Temperatura(K)	Gás	(%)	C ₂	Benzeno	
923	ar	5,2	5,8	90,9	
923	He	2,6	4,0	88,5	
873	ar	5,5	4,0	86,5	
873	He	2,0	10,0	85,0	
773	ar	4,2	10,0	70,2	
773	He	2,6	12,7	80,8	

A análise da Tabela acima torna evidente que tanto a conversão quanto a distribuição dos produtos da reação do metano é fortemente dependente da natureza e da temperatura do tratamento. Os resultados destes pesquisadores também sugerem que o tratamento com ar sintético a temperatura de 873K favorece maiores conversões do metano em benzeno.

Entretanto, SHU et al. (1999) contradizem tais resultados e observam que uma atmosfera de pré-tratamento oxidativa (ar sintético a 973K por 2 horas) prolonga o período de indução da reação, rende uma maior conversão inicial do metano, porém uma seletividade em benzeno muito menor daquela obtida para uma atmosfera redutora (hidrogênio a 973K por 2 horas).

Uma proposta diferente foi apresentada por HAMID et al (2000). Um procedimento (de pré-tratamento) com uma mistura molar 11:1 de H₂/n-butano a 623K por 6 horas mostrou-se capaz de conferir não apenas melhores resultados de conversão e seletividade, mas principalmente, maior estabilidade destes resultados com o tempo. Além disso, os autores registraram uma taxa de formação de benzeno/naftaleno duas vezes maior quando comparado com catalisadores pré-tratados em hélio (HAMID et al., 2000). Análises de DRX, Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al (Magic Angle Spinning ²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance, MAS ²⁷Al-NMR) e Análises Termogravimétricas (ATG) em ambos catalisadores identificaram formas distintas de carbeto de molibdênio (formados durante o tempo de indução da reação, conforme é apresentado em seção subseqüente). O β-Mo₂C está presente apenas no catalisador tratado com hélio enquanto que aquele tratado com a mistura de hidrogênio/n-butano apresentou principalmente α -MoC_{1-x}. Estas diferentes espécies segundos os autores, poderiam explicar resultados distintos de conversão e estabilidade apresentados (HAMID et al., 2000). Quase ao mesmo tempo, BOUCHY et al. (2000) prepararam α -MoC_{1-x}/HZSM-5 através da carburização de MoO₃ também em corrente de hidrogênio/n-butano (11:1) e β-Mo₂C/HZSM-5 por carburização do MoO₃ com metano realizando posteriormente diversas caracterizações mostrando a natureza distinta destes dois carbetos e mostraram também a maior estabilidade e conversão alcançada pelo catalisador pré-tratado com H₂/n-butano por guase 25 horas a 973K e 1000mL/g.h.

Mais amplo estudo, porém, foi realizado por ZHANG et al. (2001) comparando o desempenho dos catalisadores pré-tratados por quatro gases distintos: ar, hidrogênio, metano e nitrogênio. Resultados de conversão e seletividade para diversos produtos obtidos nestes testes estão reproduzidos na Tabela 7.

Natureza	Conversão do metano (%)	Seletividade (%)					
do gás		Benzeno	Tolueno	Eteno	Etano		
ar	4,9	47,5	36,0	9,80	6,70		
H_2	8,5	88,9	5,90	2,80	2,40		
CH_4	9,3	81,3	9,80	4,90	4,00		
N_2	10,9	90,0	6,70	2,30	1,00		

Tabela 7. Influência da natureza do gás usado no pré-tratamento de Mo-Zn/HZSM-5 a 973K e 600h⁻¹ sobre a conversão do metano e a seletividade para diversos produtos.

Os resultados da Tabela 7 fortalecem a concepção de que maiores conversões são obtidas para tratamentos redutivos e principalmente em atmosfera inerte. Os autores, entretanto, não apresentam nenhuma explicação para tal comportamento.

2.5. Efeito das variáveis operacionais sobre a DAM

2.5.1. Efeito da Temperatura

Como a desidro-aromatização do metano é uma reação endotérmica limitada pelo equilíbrio (equação (1)), temperaturas maiores que 973K são necessárias para se alcançar significativas conversões do CH_4 em aromáticos em reatores de leito fixo (ILIUTA et al., 2002a e 2002b; ZHANG et al., 2001).

$$CH_4 \longrightarrow \frac{1}{6}C_6H_6 + \frac{3}{2}H_2 \quad \Delta H^0_{(298K)} = 71,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
(1)

A Figura 4 apresenta a conversão de equilíbrio para a reação de desidroaromatização do metano em função da temperatura calculado a partir de dados termodinâmicos conforme Anexo 1, endossando a necessidade de altas temperaturas.



Figura 4. Conversão de equilíbrio em função da temperatura para a reação de desidroaromatização do metano a 1atm e $Y_{A0} = 1$.

Contudo, tais condições também favorecem a desativação do catalisador através da deposição de coque além de ser prejudicial para o catalisador, favorecendo a sinterização ou a sublimação da fase ativa (ILIUTA et al., 2002b). Além disso, temperaturas muito altas refletem num consumo energético elevado oneroso, capaz de tornar o processo economicamente inviável. Por isso, muitos autores têm buscado alternativas para a realização satisfatória da reação em temperaturas mais baixas (ILIUTA et al., 2002b, 2003a, 2003b, RIVAL, 2001).

Estudando resultados de seletividade para benzeno em função da temperatura, CHEN et al. (1995) sugerem um intervalo ótimo entre 973K e 1073K (700 e 800°C) além do qual os autores observaram diminuição da conversão e seletividade provavelmente pela perda da fase ativa conforme está apresentado na Figura 5.



Figura 5. Efeito da temperatura de reação sobre a conversão, a seletividade em benzeno e a seletividade em etileno. Reações conduzidas sobre 2,0%Mo/HZSM-5 a 1atm e 1400mL/(g.h) (CHEN et al., 1995).

2.5.2. Efeito da Pressão

Na literatura em geral, pouco se relatou acerca do efeito da pressão sobre a reação da DAM, e a maior parte dos trabalhos foi conduzida à pressão atmosférica. Complementarmente, é esperado pelo principio de Lê Chatellier que o aumento da pressão desfavoreça a conversão do metano em aromáticos visto que a variação no número de mols entre produtos e reagentes é positiva (LEVENSPIEL, 2000).

SHU et al. (2002) avaliaram o efeito da pressão do metano com o tempo sobre a taxa de formação de benzeno a 973K e 1350mL/(g.h) sobre 6%Mo/HZSM-5 e observaram, contudo, um efeito um pouco mais complexo. Conforme reproduzido na Figura 6, a baixas pressões, de até 0,1MPa, os autores observaram o abrupto decline da taxa de formação de benzeno com o tempo.



Figura 6. Efeito da variação da pressão sobre a taxa de formação de benzeno sobre Mo/HZSM-5 a 973K e 1350mL/(g.h) (SHU et al., 2002).

A pressões maiores que 0,2MPa, contudo, a taxa de formação de benzeno aumenta até alcançar uma estabilidade. Para valores superiores a 0,5MPa, uma operação estável também é alcançada, porém as taxas alcançam valores menores.

Similar comportamento foi encontrado pelos mesmos pesquisadores em reações de desidro-aromatização do metano conduzidas na presença de CO₂. Segundo os autores, a maior estabilidade das reações realizadas em pressões moderadas (entre 0,1 e 0,3MPa) poderia ser explicado a partir do fato que uma maior variação do número de mols ocorre para as reações paralelas que levam a formação de coque. Assim, estas reações seriam mais desfavorecidas pelo aumento moderado da pressão (SHU et al., 2002).

2.5.3. Efeito do Tempo Espacial

CHEN et al. (1995), RIVAL et al. (2001), ILIUTA et al. (2002b) e SKUTIL e TANIEWSKI (2006) observaram que a redução da velocidade espacial (VS) aumenta a conversão do metano em benzeno mas também alonga a duração do tempo de indução para T = 873-998K e VS = 270-5000 mL \cdot g⁻¹ \cdot h⁻¹. CHEN et al. (1995) e SOLYMOSI e SZÖKE (1996a) ainda registram que o aumento da velocidade espacial também aumenta a seletividade para etileno e diminui a seletividade para benzeno, enquanto que RIVAL et al. (2001) observaram um aumento da velocidade espacial, avaliada no intervalo de 270 a 770 mL/g \cdot h, também favorece a desativação do catalisador.

Por outro lado, a presença de CO₂ na alimentação parece inverter esta tendência, conforme apresentado por SHU et al. (2002). Os autores estudaram o efeito da velocidade espacial do metano sobre a taxa de formação de benzeno a 1073K e 0,3MPa com 3 a 5% de CO₂ sobre 6%Mo-HZSM-5 e afirmam que observaram um crescimento linear desta taxa para velocidades espaciais de 1350 a 9000 mL \cdot g⁻¹ \cdot h⁻¹.

2.5.4. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação

ILIUTA et al (2003a) observaram uma conversão mais pronunciada do metano sobre 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 para maiores frações molares de Argônio na alimentação em reações conduzidas a pressão atmosférica em temperaturas entre 873 e 973K, conforme apresentado na Figura 7.



Figura 7. Efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a conversão do metano sobre Ru-Mo/HZSM-5 a 1 atm e velocidade espacial de 270mL(STP)/(g.h) em diferentes temperaturas (ILIUTA et al., 2003a).

A Figura 7 revela que o comportamento relatado por ILIUTA et al. (2003a) se reproduz de maneira cada vez mais pronunciada à medida que a temperatura da reação é aumentada. Por sua vez, o aumento da fração molar do metano na alimentação conduziu a maiores taxas de reação o que pode ser visto na Figura 8.





2.6. Mecanismo Reacional, Cinética e Desativação do Catalisador:

2.6.1. Mecanismo Reacional

O modo como se processa a reação de desidro-aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5 continua sendo motivo de muita discussão na literatura e mecanismos diversos têm sido propostos por diferentes grupos de pesquisa. Entre os pesquisadores, é amplamente aceito que a reação se processa através de um mecanismo bifuncional, e os sítios ativos da reação são o molibdênio (na forma de um carbeto ou oxicarbeto) e os sítios ácidos da zeólita (XU e LIN, 1999).

No primeiro trabalho sobre a aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5, WANG et al. (1993) sugeriram sem evidências experimentais que a ativação do metano se daria através da formação do íon carbônio com Mo⁶⁺ ou com os sítios ácidos agindo como sítios receptores de prótons, equações (4) e (5).

$$CH_4 + Mo^{6+} \longrightarrow CH_3^+ + [Mo - H]^{5+}$$
(4)

$$CH_4 + H_{(s)}^+ \rightarrow CH_3^+ + H_2$$
(5)

CHEN et al. (1995) observaram uma pequena conversão do metano sobre HZSM-5 e propuseram um mecanismo baseado num efeito sinérgico entre os sítios de molibdênio e os sítios ácidos dentro dos canais da zeólita durante a ativação do metano segundo equações (6) a (8). Assim, a introdução do molibdênio apenas melhoraria significativamente a conversão do metano.

$$CH_4 \xrightarrow{MoO_X} CH_3^* + H^*$$
 (6)

$$2CH_3^* \xrightarrow{MoO_x} C_2H_4 + H_2$$
(7)

$$3C_2H_4 \xrightarrow{H-ZSM5} C_6H_6 + 3H_2$$
 (8)

De acordo com estes autores, a reação se processaria através da formação de CH₃^{*} o qual se dimerizaria para formar etileno e este último, com ajuda dos sítios ácidos da zeólita, seria convertido em benzeno. Por isso, MoO₃/HZSM-5 para aromatização do metano seria considerado um catalisador bifuncional semelhantemente ao que ocorre na aromatização de outros hidrocarbonetos CHEN et al. (1995).

SOLYMOSI e SZÖKE (1996a) e WANG et al. (1997a) empregaram a espectroscopia de fotonelétrons excitados por Raios-X para a caracterização dos catalisadores após a reação e identificaram a formação de carbetos de molibdênio. A redução das espécies de molibdênio ocorreria durante o chamado tempo de indução durante o qual apenas CO, CO₂ e H₂O são formados. Após este período, o metano seria ativado sobre estes carbetos para formar espécies CH_x deficientes de hidrogênio. WANG et al. (1997a) e SHU et al. (1997) mostraram que, em condições típicas de reação, 60 a 80% do Mo⁶⁺ original são reduzidos a Mo⁴⁺ permanecendo parte como Mo⁶⁺ e traços de Mo⁵⁺ acompanhados pela deposição de carbono. Diante destas observações, WANG et al. (1997b) sugeriram um mecanismo baseado na redução gradual do molibdênio produzindo além de MoC, CO, CO₂ e H₂O, únicos produtos identificados durante o tempo de indução, conforme equações (9) a (12).

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \tag{9}$$

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$$
(10)

$$MoO_3 + 3C \rightarrow MoC + CO + CO_2$$
 (11)

$$MoO_2 + 3C \rightarrow MoC + 2CO$$
 (12)

Por sua vez, SHU et al. (1999) propuseram um mecanismo envolvendo a polarização da ligação metano - hidrogênio (equação 13), a reação da molécula polarizada com os sítios ácidos de Brönsted e subseqüente formação de CH_3^+ (equação

14) acompanhada pela formação de um intermediário de molibdênio do tipo carbeno (equação 15).

$$CH_4 + MoO_3 \rightarrow \left[H^- - CH_3^+\right] - MoO_{(3-X)}$$
(13)

$$\left[H^{-} - CH_{3}^{+}\right] - MoO_{(3-X)} + H^{+} - Z \rightarrow H_{2} + CH_{3}^{+} - MoO_{(3-X)} + Z$$
(14)

$$CH_{3}^{+} - MoO_{(3-X)} + Z \rightarrow CH_{2} = MoO_{(3-X)} + HZ$$
(15)

Por fim ocorreria a dimerização, formação do etileno e oligomerização nos sítios ácidos da zeólita para render o benzeno.

Subseqüentemente, em um outro trabalho, SOLYMOSI et al. (1997 e 1996b) estudaram a reação sobre diversos compostos de molibdênio (Mo, MoO₂, MoO₃, Mo₂C e MoC_(1-x)) suportados ou não em HZSM-5. A reação sobre molibdênio e seus óxidos não suportados produz essencialmente CO₂, H₂O e traços de etano enquanto que os carbetos de molibdênio não apresentaram atividade apreciável catalisando a decomposição do metano em hidrogênio e carbono. Por outro lado, quando suportados em HZSM-5, carbetos de molibdênio apenas quando preparados pela carburização de MoO₃ são ativos, apresentando seletividade de até 85% para benzeno e nenhuma conversão apreciável é observada para Mo₂C/HZSM-5. Em vista destes fatos, os pesquisadores sugeriram que além do Mo₂C, a presença de algum outro composto de Mo, talvez MoO₂, seriam necessários para a ativação do metano. Esta hipótese é, contudo, questionada por WANG et al. (1997a) que sugerem que a superfície livre de depósitos de carbono seja muito reativa para que haja formação de hidrocarbonetos sobre ela.

JIANG et al. (1999) empregaram técnicas como a Reação de Superfície a Temperatura Programada (Temperature-Programmed Surface Reaction, TPSR), Redução a Temperatura Programada (TPR), Difração de Raios-X (DRX) e Espectrometria Raman Laser no Ultra Violeta (Ultra-Violet Laser Raman Spectrometer, UV LRS) e identificaram que a redução do Mo⁶⁺, durante o tempo de indução, ocorre em duas etapas. Os autores sugerem que a redução parcial do Mo(VI) e formação dos depósitos de carbono no molibdênio parcialmente reduzido poderiam ser as etapas principais que ocorrem durante tempo de indução.

Prosseguindo suas investigações acerca do mecanismo da reação do metano sobre MoO₃/HZSM-5, SOLYMOSI et al. (1999a, b) geraram espécies CH_3^* , CH_2^* e $C_2H_5^*$ adsorvidas sobre a superfície de Mo₂C/Mo(III) pela dissociação dos compostos de iodo correspondentes e estudaram a reação usando técnicas analíticas tais como, Temperatura Programada de Dessorção (TPD), XPS e Espectroscopia de Energia de Ionização de Alta Resolução (High-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS). Os autores encontraram que os principais produtos da reação de CH_3^* a dsorvido sobre Mo₂C foram H₂, CH_4 e C_2H_4 enquanto que o acoplamento de CH_3^* a C_2H_6 não foi observado. Por sua vez, as espécies CH_2^* foram facilmente autohidrogenadas para CH_4 ou dimerizadas para C_2H_4 . A reação das espécies $C_2H_5^*$ sobre Mo_2C rendeu C_2H_6 e C_2H_4 . Isso sugere que Mo₂C, formado durante a ativação do catalisador, é o sítio para a ativação do metano cujo papel é promover o acoplamento das espécies CH_2^* para C_2H_4 , o qual é subsequentemente transformado em aromáticos sobre os sítios ácidos da zeólita. Este mecanismo está sumarizado na Figura 9.



Figura 9: Mecanismo da reação de desidro-aromatização baseado nas observações de SOLYMOSI et al. (1999a, b): espécies MoC_x como sítios para ativação do metano e formação de espécies com 2 carbonos. (TIAN et al., 2004).

Outra descrição, apresentada por TIAN et al. (2004) com base nas observações experimentais de CHEN et al. (1995), IGLESIA et al. (1997) e MA et al. (2000), envolve a desidrogenação do metano e etapas de crescimento de cadeia nos sítios ácidos de Brönsted auxiliados pela dessorção de hidrogênio nas espécies CH_x (Figura 10) nos sítios de Mo₂C.

Em um estudo sobre o período de indução da reação de aromatização do metano usando Mo/TiO₂ conduzido por MA et al. (2000), nenhuma espécie de dois carbonos foi formada, mesmo após a formação de Mo₂C. Este resultado indica que a formação de espécies de dois carbonos é assistida pelos sítios ácidos de Brönsted. Desta maneira, ativação do metano, crescimento de cadeia para formar espécies de 2 carbonos (C₂) e oligomerização destas espécies se daria nos sítios ácidos da zeólita, e o sítios do MoC_x agiriam apenas como centros para adsorção/dessorção do hidrogênio. Este mecanismo está ilustrado na Figura 10.



Figura 10. Mecanismo da reação de aromatização baseado nas observações IGLESIA et al. (1997): Ativação, crescimento da cadeia e oligomerização do metano nos sítios ácidos da zeólita. Os sítios de MoC_x age apenas como um centro ativo para a dessorção do hidrogênio

A interação entre as espécies de molibdênio e o suporte zeolítico, particularmente com os sítios ácidos de Brönsted, já foi discutida anteriormente e pode ter importante papel no mecanismo da reação. Alguns autores acreditam na idéia de uma relação direta entre baixa densidade de sítios ácidos e decréscimo na quantidade de coque formado. Por isso mesmo, pesquisadores têm promovido diversas modificações do suporte HZSM-5 a fim de controlar a quantidade disponível destes sítios procurando melhorar o desempenho dos catalisadores (IGLESIA et al., 2002b; WU et al., 2005).

2.6.1.1. Natureza dos Compostos Intermediários da Reação

A princípio, diversos autores propuseram o etileno como intermediário da reação de desidro-aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5. O etileno poderia resultar da dehidrogenação do metano sobre Mo₂C via um intermediário do tipo carbeno ou da recombinação de espécies CH₃^{*}. Diversos outros mecanismos de desidrogenação foram individualmente apresentados em diversos trabalhos, porém, todos aparentemente apenas especulativos, não havendo nenhuma evidência experimental claramente apresentada (SHU et al., 1997; WANG et al., 1997a).

SOLYMOSI e SZÖKE (1996a) inicialmente também especularam que etano poderia ser o intermediário da reação visto que espécies CH_3^* são comprovadamente capazes de se recombinarem prontamente em fase gasosa (TONG e LUNSFORD, 1991) ou em algumas superfícies sólidas (ZHOU et al., 1989; CHIANG et al., 1992; RÉVÉSZ e SOLYMOSI, 1991). Entretanto, posteriormente estudando a adsorção compostos de iodo relacionados as espécies CH_3^* e CH_2^* sobre a superfície de Mo₂C/Mo(III) observaram, entretanto, que os principais produtos da reação de CH_3^* adsorvido sobre Mo_2C seriam H_2 , CH_4 e C_2H_4 .

Investigações da reação DAM sobre Mo/HZSM-5 utilizando cromatografia gasosa acoplada com a espectrometria de massa revelaram pela primeira vez a presença de acetileno como produto intermediário da reação (MÉRIAUDEAU et al., 1999). Interessantemente, os autores também observaram que a pressão parcial do acetileno aumentava à medida que se diminuía o tempo de contato tipificando a natureza de produto intermediário deste. Comportamento contrário, por outro lado, foi identificado no caso de etileno, etano e benzeno, sugerindo que os primeiros seriam produtos da hidrogenação do acetileno conforme também sugere BRADFORD et al. (2004). O argumento apresentado pelos autores de que a oligomerização do acetileno para produzir benzeno é termodinamicamente mais favorável, uma vez que envolve o cátion vinílico $CH_2 = CH^+$ ao invés do $CH_3 - CH_2^+$, é fato consumado amplamente aceito na química orgânica moderna. Entretanto experimentalmente, esta assertiva não tem respaldo visto que os próprios autores observaram que tanto C_2H_2 quanto C_2H_4 foram capazes de render benzeno quando submetidos à reação sobre HZSM-5 (MÉRIAUDEAU et al., 1999).

Em vista destes resultados, é possível que acetileno seja o produto intermediário inicial, entretanto a hidrogenação parcial deste poderia, sem dúvida, conduzir a formação de etileno e nada impede, em menor extensão, que o último também oligomerize-se para render benzeno.

2.6.1.2. Tempo de indução

Durante os primeiros momentos da reação, diversos autores registram a formação de CO, CO₂ e H₂O antes que qualquer quantidade de benzeno seja detectada (SOLYMOSI e SZÖKE, 1996a; WANG et al., 1997b). Este é chamado tempo de indução, durante o qual as espécies de molibdênio, na forma de MoO₃, são reduzidas para formar carbetos cuja natureza ainda é muito discutida. Comparando os espectros de XPS dos catalisadores usados e do Mo₂C, SOLYMOSI e SZÖKE (1996a) concluíram que este carbeto seria a espécie ativa de molibdênio formada a partir da redução dos óxidos de molibdênio durante o tempo de indução. Em outro trabalho, SOLYMOSI et al. (1997) mostraram que a reação do metano sobre Mo₂C não suportado produz aromáticos apenas quando o carbeto está altamente disperso. Somado a estes fatos, a baixa atividade observada para o catalisador Mo₂C/ZSM-5, preparado a partir da

redução de MoO₃/ZSM-5, os investigadores supuseram que óxidos de molibdênio parcialmente reduzidos são necessários para ativação do metano e que os oxicarbetos de molibdênio (MoO_xC_y) poderiam constituir os compostos formados durante a redução. Assim, os autores propõem o Mo₂C-MoO₂ com uma deficiência de oxigênio como sendo a fase ativa da reação. WANG et al. (1997a) observam que Mo₂C/HZSM-5 não elimina completamente a ocorrência do tempo de indução, tornando evidente que a natureza da espécie de molibdênio formada durante a indução possa ser outra. Os autores ainda acrescentam que Mo₂C deva ser tão reativo para formar hidrocarbonetos superiores (C > 1) que a superficie ativa da reação pode ser constituída do carbeto de molibdênio modificado pelo coque. Conforme já foi anteriormente descrito, alguns autores acreditam na possibilidade de formação de diferentes formas de carbetos durante o tempo de indução: β -Mo₂C e α -MoC_{1-x}, sendo este último mais ativo e estável para promover a desidro-aromatização do metano (HAMID et al., 2000; BOUCHY et al., 2000)

Segundo observaram ILIUTA e cooperadores (2003a), a duração do tempo de indução independe da temperatura, mas é fortemente influenciada pelo tempo espacial. Estes autores têm registrados tempos de indução que duram desde poucos minutos até quase 24 horas.

2.6.2. Modelagem de Cinética Química e Física

2.6.2.1. Resistência à Transferência de Massa Externa e Interna

CHEN et al. (1995) estudaram a influência do tempo espacial sobre a conversão do metano para velocidades espaciais entre 1400 e 6000 mL(STP)/g.h (correspondentes

a tempos de contato entre 710 a 170 g.h/m³) e suas observações excluíram a possibilidade de efeitos difusionais neste intervalo de tempo espacial.

Conforme critério apresentado por FROMENT e BISCHOFF (1990) e FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987) ILUITA et al (2003a) realizaram uma série de experimentos para diferentes massas de catalisador e vazões de metano, mantendo, entretanto, constante a velocidade espacial (VS). De acordo com seus resultados, os autores concluíram que as limitações pela transferência de massa externa são negligenciáveis para velocidades espaciais entre 330 e 770 mL(STP)·h⁻¹·g⁻¹.

O efeito do tamanho da partícula do catalisador foi estudado por SHU et al. (1999). O autor comparou o desempenho de Mo/HZSM-5 com granulometria entre 10 – 30 mesh (diâmetro de partícula entre 1650 - 500μm) e Mo/HZSM-5 como preparado na forma de pó. Os resultados dos autores evidenciaram a presença de limitações difusionais nestas condições visto que a atividade catalítica muito menor foi relatada para Mo/HZSM-5 granulado.

2.6.2.2. Cinética da Reação

Durante esta primeira década de desenvolvimento tecnológico, pouca atenção foi dispensada a modelagem cinética da desidro-aromatização do metano sobre catalisadores de Mo suportados em HZSM-5. Isto se deve essencialmente a ausência de comprovação experimental dos diversos mecanismos até então propostos, permanecendo tais como sendo rotas cinéticas meramente especulativas (XU e LIN, 1999). Em vista disto, RIVAL et al. (2001) adotaram uma abordagem fenomenológica, considerando apenas a reação reversível principal rendendo benzeno e hidrogênio, quantificando a lei de velocidade da reação pela expressão 16:

44

$$-\mathbf{r}_{\mathrm{M}} = \mathbf{k}_{1} \left[\left(\frac{\mathbf{P}_{\mathrm{CH}_{4}}}{\mathbf{RT}} \right)^{\alpha} - \frac{1}{\mathbf{K}_{\mathrm{P}}} \left(\frac{\mathbf{P}_{\mathrm{H}_{2}}}{\mathbf{RT}} \right)^{\beta} \left(\frac{\mathbf{P}_{\mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{6}}}{\mathbf{RT}} \right)^{\gamma} \right]$$
(16)

Para o desenvolvimento da modelagem matemática necessária para determinação dos parâmetros cinéticos k_1 , α , $\beta \in \gamma$ os autores empregaram um reator de membrana carregado com 1,51g de 0,5%Ru-3,0%/Mo-HZSM-5(Si/Al = 30) preparado por impregnação úmida incipiente. A reação foi conduzida isotermicamente em temperaturas entre 773-873K usando metano puro ou misturas de metano-argônio numa vazão total entre 6,8 e 19,3 mL(STP)/min, ou seja, velocidades espaciais entre 270 e 770 mL(STP)/g.h. Os autores consideraram o escoamento do tipo pistão, a fase gasosa como sendo ideal, a operação em condições isotérmicas e isobáricas, gradiente radial de concentração desprezível e ausência de fenômenos de transferência de massa interna e externa. Para altas conversões obtidas quando $Y_{A0} = 1$ e VS < 500mL(STP)h⁻¹g⁻¹, o erro relativo da predição foi menor que 27%. Os valores dos parâmetros da equação (16) estão reproduzidos na Tabela 8.

Parâmetro	Valores
α	$0,35 \pm 0,01$
β	$0,\!42 \pm 0,\!15$
γ	$0{,}21\pm0{,}08$
$k_1 \ge 10^5 \text{ s}^{-1} (\text{mol.m}^3)^{1-\alpha}$	$8,7 \pm 4,1$
$k_{-1} x \ 10^4 s^{-1} (mol.m^3)^{1-\beta\gamma}$	5,1 ± 1,5
E ₁	159kJ/mol
E ₋₁	121kJ/mol

 Tabela 8. Parâmetros obtidos por RIVAL et al. (2001) para o modelo fenomenológico (equação 16) proposto pelos autores.

Apesar dos bons resultados, os autores assumiram a total ausência de efeitos difusionais externos e internos sem mostrar evidências teóricas ou experimentais para sustentar tais suposições. A presença de limitações difusionais internas na faixa de granulometria dos catalisadores empregados no trabalho (20-35mesh) foi comprovada por SHU et al (1999).

Numa série de dois artigos, IGLESIA e cooperadores (2001b, 2002c) desenvolveram um modelo cinético-transporte (do original "kinetic-transport model") teórico para modelagem e otimização da reação de aromatização do metano em reatores de membrana considerando distintamente dois mecanismos, um inteiramente homogêneo e outro que contemplava reações homogêneas e heterogêneas. O modelo baseia-se em 44 etapas elementares envolvendo 25 espécies baseado numa cinética homogênea reduzida da pirólise do metano a baixas conversões proposto por DEAN (1999) e avaliado a 0,59bar e 1038K combinado com um mecanismo de abstração de hidrogênio/adição de C₂H₂ responsável pelo crescimento das cadeias de hidrocarbonetos poliaromáticas apresentado por WANG e FRENKLACH (1997c) e constituído de oito etapas elementares e oito espécies adicionais. Os autores estudaram o efeito da contínua retirada de hidrogênio sobre a conversão do metano, o rendimento em hidrocarbonetos na faixa de C₂-C₅ e C₆-C₁₀ e concluíram que é possível alcançar altos rendimentos em C_2 - C_{10} apenas por via heterogênea. A contínua retirada de H_2 , por sua vez, poderia levar a uma quase completa conversão de metano, a um tempo de residência praticável de aproximadamente 100s desde que as taxas de permeação sejam iguais ou até 10 vezes maiores que a taxa de reação. Não existe ainda nenhuma comprovação experimental para acreditar que a reação observe tal mecanismo ou que tais previsões sejam verdadeiras.

Um modelo cinético baseado no mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwooh-Hougen-Watson foi testados e correlacionados com dados experimentais por ILIUTA et al. (2003a) obtidos para desidro-aromatização do metano sobre Ru-Mo/HZSM-5 (Si/Al = 15) em reator de leito fixo diferencial a pressão atmosférica e temperaturas de reação entre 873 e 973K. A ausência de informações acerca da relação quantitativa entre os diferentes sítios da reação levou os autores a propor um mecanismo simples, considerando apenas um único sítio. Desta forma, as reações elementares (17) a (21) foram especulativamente propostas e usadas para derivar uma série de expressões para a taxa global da reação assumindo diferentes etapas como sendo a limitante.

$$CH_4 + S \xleftarrow{K_1} CH_4 S$$
 (17)

$$CH_4S \xleftarrow{K_2} CH_2S + H_2$$
 (18)

$$CH_2S \xleftarrow{K_5}{\longrightarrow} \frac{1}{2}C_2H_4S$$
(19)

$$\frac{1}{2}C_{2}H_{4}S \xleftarrow{\kappa_{6}}{2}C_{2}H_{4} + S$$
(20)

$$\frac{1}{2}C_2H_4 \xrightarrow{\kappa_4} \frac{1}{6}C_6H_6 + \frac{1}{2}H_2$$
(21)

K₁, K₂, K₅, K₆ e K₄ representam as constantes de equilíbrio das reações (17), (18), (19) ,(20) e (21), respectivamente.

Segundo os autores, o modelo proposto considera o etileno como intermediário da reação e foi validado em condições de estado estacionário, quando não há evidências da ocorrência de desativação do catalisador, na ausência de resistências de difusão no filme gasoso e nos poros do catalisador, e assim mecanismos envolvendo adsorção/dessorção e reações superficiais controlariam a velocidade global da reação. Além disso, foi considerado pelos autores que todos os sítios (S) estão na superfície onde ocorre a reação e que estes são idênticos, sendo os valores de constante de equilíbrio K₄ e K_p determinadas a partir de dados termodinâmicos fornecidos pela literatura. A análise das taxas experimentais da desidro-aromatização não oxidativa do metano mostrou que a reação superficial de desidrogenação do hidrocarboneto

adsorvido, equação (19), é a etapa controladora da velocidade global da reação, sendo esta apresenta pela expressão (22).

$$r_{2} = K_{1}k_{2} \frac{P_{CH_{4}} - \frac{1}{K_{p}} P_{C_{6}H_{6}}^{\frac{1}{6}} P_{H_{2}}^{\frac{3}{2}}}{1 + K_{1}P_{CH_{4}} + \frac{K_{3}}{K_{4}} P_{C_{6}H_{6}}^{\frac{1}{6}} P_{H_{2}}^{\frac{1}{2}}}$$
(22)

Sendo $K_3 = \frac{K_6}{K_5}$.

A dedução da equação (22) está apresentada no Anexo 2. Os parâmetros cinéticos da equação 22 foram obtidos experimentalmente por ILIUTA et al. (2003a) em diferentes temperaturas e estão reproduzidos na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros ciné	ticos obtidos para o mod	elo proposto por	r ILIUTA et al	. (2003a) p	para
difere <u>ntes temp</u>	eraturas.				

Temperatura	k ₂	K ₁	K ₃
(K)	mol/g.h.atm	atm ⁻¹	$atm^{-1/2}$
873	0,00717	2,877	2,359
898	0,0102	2,1997	2,870
923	0,014	1,675	3,020
948	0,019	1,280	3,185
973	0,025	1,029	3,300

Além destes resultados, os autores também determinaram um valor de 88,2kJ/mol para a energia de ativação da reação, -73,4kJ/mol para a entalpia de adsorção do metano e uma correspondente entropia de adsorção de -75,3J/mol.K. ILIUTA et al. (2003a) não consideraram o naftaleno no seus mecanismo apesar deste representar cerca de 25% dos aromáticos formados durante a reação em média (ICHIKAWA et al., 1999b)Além disso, a quantidade de hidrogênio considerada na adequação do modelo foi aquela calculada pela estequiometria da reação (equação 1) e não através da quantidade experimentalmente medida que pode chega a ser quase três vezes maior que a estequiometricamente calculada, reflexo da complexidade desta reação (BURNS et al., 2006). Os modelos até então propostos estão sem dúvida muito aquém da complexidade da reação evidenciada experimentalmente e procuram apenas tratar o problema de maneira prática, focalizando essencialmente a previsão da produção de benzeno. A ausência de modelos mais robustos reflete, ao menos em parte, a ausência de informações mais profundas acerca dos mecanismos da reação.

2.6.3. Desativação do catalisador

A perda da atividade catalítica e/ou seletividade dos catalisadores ao longo da sua vida útil é um problema de grande e contínua preocupação na catálise industrial em prática. Segundo BARTHOLOMEW (2001), os mecanismos de desativação de catalisadores intrinsecamente envolvem:

- a) O envenenamento dos sítios ativos;
- b) A formação de coque ("fouling");
- c) A degradação térmica;
- d) A reação de componentes ativos do catalisador com reagentes na fase gasosa para formar compostos voláteis ou quimicamente inertes com relação à reação a ser catalisada;
- e) O atrito, a abrasão e a fratura mecânica.

A desativação de zeólitas ácidas em reações envolvendo hidrocarbonetos se deve geralmente a formação de depósitos carbonáceos causando, de alguma forma, o entupimento dos poros e canais e o recobrimento dos sítios ácidos da zeólita (GUISNET e RIBEIRO, 2004; FROMENT e BISHOFF, 1990; BARTHOLOMEW, 2001). Neste caso, a desativação de metais suportados pode ocorrer quimicamente devido a quimissorção ou formação de carbetos ou fisicamente devido ao bloqueio dos sítios ativos, encapsulamento dos cristalitos do metal, entupimentos de poros e destruição da estrutura do suporte (BARTHOLOMEW, 2001). GUISNET e RIBEIRO (2004) apresentam quatro modos distintos de desativação de zeólitas por coque:

- a) Limitação do acesso de moléculas de reagentes aos sítios ativos presentes numa cavidade, canal ou intersecção de canais, nos quais se encontram uma molécula de coque;
- b) Bloqueio deste acesso;
- c) Limitação do acesso das moléculas de reagentes aos sítios ativos de cavidades que não contem nenhuma molécula de coque;
- d) Bloqueio deste acesso.

Estes modos de desativação pela formação de coque em zeólitas estão esquematicamente apresentados na Figura 11 para o caso da HZSM-5. Segundo os autores para baixos teores de coque, a desativação produz-se através dos modos (1) e (2) enquanto que para elevados teores de coque, os modos (3) e (4) prevalecem.



Figura 11. Esquema apresentado por GUISNET e RIBEIRO (2004) dos quatro modos possíveis de desativação da HZSM-5 pelo coque.
Embora as propriedades ácidas da zeólita, a natureza do reagente e a temperatura da reação sejam variáveis importantes, a estrutura da zeólita certamente influência de maneira significante a taxa de formação de coque e a composição dos depósitos de carbono formado (ZHANG et al., 1999a).

Apesar de ser reportada na literatura como resistente ao coque em uma grande extensão (GUISNET e RIBEIRO, 2004), é a formação destes depósitos de carbono que representa o maior problema no desenvolvimento da reação de desidro-aromatização do metano sobre HZSM-5 (XU e LI, 1999).

2.6.3.1. Mecanismo de formação do coque na DAM

O escurecimento do catalisador com o decorrer da reação foi a primeira evidência observada por CHEN et al. (1995) da formação de depósitos de carbono durante a reação de DAM. WECKHUNYSEN et al. (1998b) caracterizaram os depósitos de carbono formado sobre Mo/HZSM-5 usando XPS e identificaram três diferentes tipos de carbono os quais os autores denominaram A, B e C. O depósito do tipo A, caracterizado como carbono do tipo grafítico, foi encontrado principalmente no sistema de canais da zeólita. O depósito do tipo B, de carbono do tipo carbídico (carbidic) em Mo₂C, localizado principalmente na superfície externa da zeólita. As espécies do tipo C, também presentes principalmente na superfície (Graphtec). Segundo os autores, a quantidade deste último aumenta muito com o andamento da reação recobrindo gradualmente toda a superfície dos sítios e é possivelmente responsável pela desativação do catalisador. Perfís de Temperatura Programada de Oxidação (TPO) de Mo/HMCM-22 pós reação obtidos por MA et al. (2002) revelaram pelo menos três tipos de depósitos carbonaceos, de certa forma, de acordo com os resultados de

WECKHUNYSEN et al (1998b), divergindo os diferentes trabalhos apenas em relação à existência de um outro tipo de deposito. Segundo MA et al. (2002), os tipos e quantidades de depósitos de carbono formados durante a DAM são governados pela presença de diferentes componentes nos catalisadores e da relativa quantidade destes. Assim, os autores obtiveram diferentes perfís de TPO para catalisadores com diferentes razões entre molibdênio e os sítios ácidos de Brönsted, sendo que o catalisador com o maior conteúdo de coque não foi, necessariamente, aquele com o pior desempenho para a reação.

Por outro lado, JIANG et al. (1999) estudaram os depósitos de carbono utilizando a técnica de RMN de ¹³C e identificaram apenas dois tipos de carbonos, um localizado sobre os sítios ácidos e outro sobre as espécies de Mo parcialmente reduzidas. O primeiro levaria a um decréscimo no número de sítios ácidos enquanto o ultimo poderia ser responsável pela ativação do metano e efetivamente transformado a partir de espécies do tipo carbeno (carbene) e/ou carbeto (carbide) a etileno.

Na tentativa de elucidar qual(s) dentre os diferentes tipos de depósitos de carbono durante a reação é responsável pela desativação de MoO₃/HZSM-5, HONDA, CHEN e ZHANG (2004) utilizaram como catalisador uma mistura mecânica de MoO_3/α -Al₂O₃ e HZSM-5. Após a reação, ambos foram separadamente analisados por TGA a fim de determinar a quantidade de coque acumulada. Surpreendentemente, o coque separado da HZSM-5 representou quase o total do coque formado. É inquestionavelmente aceito que HZSM-5 é um catalisador acido típico e altamente ativo para reações de crescimento de cadeia de espécies C_2H_x e sua potencial ciclização para várias formas de poliaromáticos inclusive precursores de coque e embora seus canais limitem a formação destes poliaromáticos, ainda há a possibilidade de formação destes nas intersecções dos canais (HONDA, CHEN e ZHANG, 2004). GUISNET e

MAGNOUX (2001) revelaram que o coque depositado na HZMS-5 em reações acidocatalisadas em temperaturas entre 623-723K é principalmente constituída de compostos de poucos anéis aromáticos com alto grau de alquilação o que explicaria a formação de coque mesmo no ambiente restritivo dos canais zeolíticos. Esta importante observação reforça a hipótese apresentada por alguns pesquisadores de que o controle da quantidade de sítios ácidos do suporte é a chave para diminuir a formação de coque durante a reação de DAM (IGLESIA et al., 2002b; WU et al., 2005).

2.6.3.2. Inibição da formação do coque

A supressão da formação dos depósitos de carbono durante a DAM é um tópico intensivamente estudado por diversos grupos de pesquisa e tem sido focado nos seguintes tópicos principais:

- a) A adição de um segundo metal, chamado promotor, geralmente
 Ru, Co, W entre outros, capaz de promover a estabilidade do catalisador, conforme foi apresentado na seção 2.1.3;
- b) Modificações do suporte catalítico a fim de inibir a atividade de sítios ácidos localizados na superfície externa do catalisador através da silanação (IGLESIA et al., 2002b), desaluminação (BAO et al., 2002) e desilanização através de tratamento com álcali (BAO et al., 2003b);
- c) Submissão do catalisador a tratamentos térmicos pós-síntese com o intuito de promover a migração e redistribuição das espécies de molibdênio (IGLESIA et al., 1999; BAO et al., 2003a);
- d) A adição de co-reagentes capazes de reagir e remover os depósitos formados durante a reação (ICHIKAWA et al., 2005, 2004,

2003a, 2003b, 2000, 1999b,; ZHANG et al., 2003, ICHIKAWA e OHNISHI, 2002; SHU et al., 2002; IGLESIA et al., 2002a; WANG et al., 2005).

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos Catalisadores

A síntese do catalisador de Molibdênio suportado na HZSM-5 e promovido pela adição de Rutênio empregado neste trabalho foi realizada usando o método da coimpregnação úmida com excesso de solvente a partir da zeólita ZSM-5 disponível comercialmente na forma amoniacal. A escolha deste catalisador e dos métodos empregados na sua preparação foi o resultado da análise do desempenho de diversos catalisadores reportados na literatura (SHU et al., 1997; ZHANG et al., 1998; ICHIKAWA et al., 1999^a; SHU et al., 1999; WECKHUYSEN et al., 1998^a; ZHANG et al., 2001; ICHIKAWA et al., 2004; LIU et al., 2005).

3.1.1. Materiais e Reagentes:

Para a síntese dos catalisadores, os seguintes reagentes foram empregados:

- Heptamolibdato de Amônio tetrahidratado, $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2 O$, fornecido pela Sigma Aldrich;
- Cloreto de Rutênio hidratado, RuCl₃ · xH₂O, contendo 35-40% de Rutênio, fornecido pela Aldrich;
- Zeólita ZSM-5 na forma amoniacal com razão Si/Al = 46 e área superficial de 425 cm²/g fornecido pela Zeolyst International Co (Código CBV 2314);
- H₂, Ar e Ar Sintético (99,995%) fornecido pela White Martins.

3.1.2. Síntese do 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5

O catalisador contendo 0,5% Ru e 3,0%Mo suportados na zeólita HZSM-5 (neste trabalho designado simplesmente como Ru-Mo/HZSM-5) foi preparado através do método da co-impregnação úmida com excesso de solvente. Com esse propósito, uma massa de 0,0546g de $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ e 0,0098g de RuCl₃.*x*H₂O (30-45% de Ru) foram usadas na impregnação de cada 1g da zeólita, na forma amoniacal. A quantidade necessária dos dois sais foi diluída num béquer usado cerca de 10mL de água como solvente e a esta solução foi posteriormente adicionada a massa de zeólita a impregnar.

A solução obtida foi então aquecida em uma chapa a cerca de 370K para evaporação do excesso de solvente. O pó obtido foi então calcinado num reator de aço inoxidável, aquecido a uma taxa de 10K/min sobre corrente de Argônio de 100mL/min até alcançar 873K. Após atingida a temperatura desejada, o material permaneceu sob estas condições por mais uma hora quando a corrente de argônio foi então substituída por uma corrente de ar sintético de 100mL/min e permaneceu nestas condições por mais 11 horas. O tempo total da calcinação foi escolhido com base no trabalho de LIU et al. (2005). Este tempo seria necessario para promover a difusão, migração e fixação das especies dos metais pelos sítios ácidos de Bronsted. O catalisador 0,5%Ru-3,0%Mo-HZSM-5 foi ativado *in situ* em uma corrente de H₂ por duas horas.

A síntese do catalisador suportado foi efetuada nas dependências do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco e do Laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2. Caracterização dos catalisadores

A fim de avaliar o impacto dos diversos procedimentos aos quais os catalisadores foram submetidos e de verificar o sucesso das diversas etapas de síntese, os catalisadores preparados foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Dispersiva de Raio-X, Difração de Raio-X, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Análises Termogravimétricas, Determinação de Área Superficial e Porosidade, Análise Elementar e Determinação do Diâmetro das Partículas.

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com intuito de avaliar o tamanho e morfologia das partículas, os catalisadores sintetizados foram depositados sobre uma fita adesiva de carbono fixada em uma portaamostra e sofreram a deposição de uma fina camada de ouro que permitiu a análise destes materiais por microscopia eletrônica empregando-se um aparelho da Jeol modelo JSM-6360. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 1000 e 10000 vezes. Esta análise foi realizada no Laboratório de Metrologia do Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.

3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

Um equipamento de EDS modelo QUEST da Thermo-Noran acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura foi empregado na análise quantitativa pontual de Ru, Mo, Al, O e Si. As medições foram feitas no Laboratório de Metrologia do Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.

3.2.3. Difração de Raio-X (DRX)

O suporte utilizado nos procedimentos de síntese, o heptamolibdato de amônio, o óxido de molibdênio, o catalisador preparado e após 45h de reação foram analisados por Difração de Raio X para verificar o grau de cristalinidade das amostras, presença de fases contaminantes e identificação dos óxidos formados pelo processo de calcinação por comparação com dados disponíveis na literatura (TREACY et al., 2001).

Com este propósito as amostras foram analisadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30kV e corrente de 30mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 20 entre 2 e 60 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com um passo de 0,02graus.

A intensidade dos picos mais importantes foi usada no cálculo do grau de cristalinidade conforme procedimento apresentado por ARAÚJO (2006). Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Metrologia do Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.

3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho do suporte utilizado nos procedimentos de síntese, do heptamolibdato de amônio, do óxido de molibdênio, do catalisador preparado e do catalisador após 45h de reação foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de cerca de 1mg da amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se

atingir uma concentração em massa de 1%. A mistura foi posteriormente homogeneizada com auxilio de um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton/cm², formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram usados na identificação de grupos relacionados à zeólita e aos sais dos metais adicionados. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.5. Análises Termogravimétricas

Análise termogravimétrica do suporte foi realizada em uma termobalança da Metler modelo TGA/SDTA 851, usando uma taxa de aquecimento de 10K/min, entre a temperatura ambiente e 1073K utilizando-se atmosfera de ar sintético na vazão de 50mL/min. Um cadinho de alumina de 70µL com massa aproximada de 20mg de material foi empregado no teste. Estas análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.6. Determinação de Área Superficial e Porosidade (BET)

A área superficial do catalisador calcinado e após 45 horas de reação foram determinadas através da adsorção de nitrogênio a 77K usando o método de BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,1g de amostra foi pré-tratada a 200°C sob vácuo por 6 horas visando a remoção de toda umidade da superfície do material. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na faixa de P/P₀ entre 0,02 e 0,95 a fim de se determinar área externa e volume microporoso. A área superficial foi determinada na faixa de P/P₀ entre 0,02 e 0,30. As

medidas de BET foram realizadas no Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.7. Análise Elementar

O catalisador após 45 horas de reação foi submetido à análise elementar de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio a fim de se avaliar a natureza química dos depósitos de carbono formados sobre o catalisador. Para tal foi empregado um aparelho da Carlo Erba, modelo EA 1110 e os resultados obtidos foram expressos em porcentagem de cada elemento. As análises químicas foram efetuadas na Central Analítica da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2.8. Determinação do Diâmetro das Partículas

A curva de distribuição do diâmetro das partículas do catalisador foi determinada em analisador a laser Malvern Instruments modelo Mastersize 2000. Para tal, uma pequena massa da amostra foi dispersa em água através de um banho de ultrasom onde as medidas foram realizadas. O resultado obtido foi empregado na determinação do diâmetro médio das partículas do catalisador. As medidas granulométricas foram realizadas no Laboratório de Metrologia do Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.

3.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos cinéticos foram realizados numa unidade operacional cuja descrição esquemática é apresentada na Figura 12. A reação de DAM foi desenvolvida num reator de leito fixo diferencial de quartzo (R), com especificações apresentadas na Tabela 10, empregando cerca de 1,0g do catalisador. Metano e argônio foram alimentados através de controladores mássicos Aalboorg modelo DFC200 (C1, C2 e C3) de modo a obter-se tempos espaciais entre 2639 e 5629 g.h/m³(STP) (velocidades espaciais correspondentes entre 177 e 379 mL(STP)/g.h), sendo a fração molar de metano na alimentação (Y_{A0}) fixada no valor de 0,50. Visando avaliar o efeito deste último parâmetro operacional, composições Metano/Argônio de 0,20 e 0,80 foram também empregadas durante os ensaios catalíticos realizados para o tempo espacial de 3411 g.h/m³.

Um forno elétrico modelo TF55030C da Lindberg/Blue (F) foi utilizado para manter o reator na temperatura de 973K. A linha da saída do reator até a cromatógrafo a gás, bem como a válvula de injeção de amostra (V), foram mantidas a 523K por meio de uma fita aquecedora (linha vermelha na Figura 12) para evitar a condensação de produtos mais pesados tais como benzeno, tolueno e principalmente o naftaleno.

Tabela 10. Especifica <u>çõe</u>	s do Reator de Quartzo	usado para realização	dos testes catalíticos.

Característica	Especificação
Diâmetro Interno	6mm
Comprimento	640mm



Figura 12. Esquema da montagem realizada para a execução dos testes catalíticos. A: Cromatágrafo a Gás; C1, C2 e C3: Controladores Mássicos, F: Forno Elétrico de Aquecimento, R: Reator, S1; Computador para Controle e Monitoramento das Vazões, S2: Computador para Aquisição e Tratamento dos Dados Relativos às Análises Cromatográficas. Linha Vermelha: Fita aquecedora. V2: Válvula agulha e M1: Manômetro em U. V2 e M1 são usados para manter a pressão constante na entrada do cromatógrafo.

3.3.1. Análises Cromatográficas

Os produtos obtidos através da reação foram analisados *online* por meio de um cromatógrafo a gás (A na Figura 12) modelo Trace GC Ultra da Thermo Electro Corporation equipado com uma coluna Porapak S (ALLTECH, 50/80, 7'x1/8"x0.085" SS) conectada a um detector de condutividade térmica, TCD em série com um detector de ionização de chama, FID. O detector de condutividade térmica foi usado para a quantificação do metano, hidrogênio, dióxido de carbono, água e argônio, este último tendo sido utilizado como padrão interno, enquanto que o detector de ionização de

chama para análise de metano, etano, eteno, propano, benzeno, tolueno e naftaleno. O nitrogênio foi utilizado como fase móvel e para permitir a analise dos componentes mais pesados, utilizou-se uma programação de temperatura e vazão do gás vetor.

O fluxo molar total na saída do reator (F_T) foi avaliado com base na fração molar de argônio na entrada do reator (y_{I0}) , sendo esse usado como padrão interno, na fração molar do argônio na saída do reator (y_I) e no fluxo molar total na entrada do reator (F_{T0}) e conforme a equação (23), tem-se:

$$F_{\rm T} = \frac{F_{\rm T0} y_{\rm I0}}{y_{\rm I}}$$
(23)

A fração molar de cada componente (y_i) foi avaliada com base na sua concentração molar (C_i) determinada a partir dos fatores (f_i) obtidos na padronização externa de cada componente e da sua área (A_i) obtida pela integração do pico respectivo com auxilio de um programa computacional (ChromQuest®) integrado ao cromatógrafo à gás e conforme sugerido por ICHIKAWA et al (1999b), defini-se uma fração molar para os compostos detectados por meio do FID, $y_{i,FID}$, equação (24), e uma fração molar para os compostos detectados por TCD, $y_{i,TCD}$, equação (25):

$$y_{i,\text{FID}} = \frac{f_{i,\text{FID}}A_{i,\text{FID}}}{\sum_{i=1}^{n} f_{i,\text{FID}}A_{i,\text{FID}} + \left(\frac{A_{\text{metano},\text{FID}}}{A_{\text{metano},\text{TCD}}}\right) \sum_{i=1}^{n} f_{i,\text{TCD}}A_{i,\text{TCD}} - A_{\text{metano},\text{FID}}}$$

$$y_{i,\text{TCD}} = \frac{f_{i,\text{TCD}}A_{i,\text{TCD}}}{\sum_{i=1}^{n} f_{i,\text{TCD}}A_{i,\text{TCD}} + \left(\frac{A_{\text{metano},\text{TCD}}}{A_{\text{metano},\text{TCD}}}\right) \sum_{i=1}^{n} f_{i,\text{FID}}A_{i,\text{FID}} - A_{\text{metano},\text{TCD}}}$$
(24)
$$(24)$$

As frações molares de hidrogênio, dióxido de carbono, água, argônio são quantificadas pela relação (24) enquanto que a relação(25) é usada para quantificar as frações molares do etano, eteno, propano, benzeno, tolueno, naftaleno. Metano é utilizado como

composto de referência visto que é identificado em ambos os detectores e pode ser quantificado por qualquer uma das relações acima.

O fluxo molar de cada componente na saída do reator, F_i , foi calculado pelo produto da fração molar e do fluxo molar total na saída do reator, y_i e F_T , respectivamente, conforme a equação a seguir:

$$F_i = y_i F_T \tag{26}$$

3.3.2. Procedimento Experimental

Para cada experimento, uma massa de cerca de 1,0g (precisão de 0,0001g) do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 é pesada e transferida para o reator de quartzo que posteriormente é fixado dentro do forno elétrico. Um fluxo volumétrico de 30mL/min de Argônio (inerte) é então acionado para alimentar o reator, enquanto o forno é programado para aquecimento com uma taxa de 10K/min até alcançar a temperatura de reação. Uma vez sendo esta atingida, o catalisador é submetido a um pré-tratamento em corrente de hidrogênio por 2 horas. Após essa operação, o reator é purgado com uma corrente de argônio, com uma vazão de 30mL/min também, por uma hora para retirada do hidrogênio não reagido. Finalmente, o catalisador é submetido à mistura reacional argônio/metano na composição desejada. Medidas cromatográficas são efetuadas "on line" para identificar os produtos envolvidos na reação, com quantificação de suas respectivas concentrações em função do tempo.

3.3.3. Definição das Grandezas para Análise dos Resultados

- A taxa de formação de cada componente i foi calculada por:

$$r_{i} = \frac{F_{i}}{W}$$
(27)

Sendo W a massa do catalisador usada nos ensaios experimentais.

 A taxa de consumo de metano (componente chave chamado de A) foi avaliada de modo seguinte:

$$-\mathbf{r}_{\mathrm{A}} = \frac{\mathbf{F}_{\mathrm{A}0} - \mathbf{F}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{W}} \tag{28}$$

Sendo :

- FAO: vazão molar de metano (A) de alimentação do reator

- F_A: vazão molar de metano (A) na saída do leito fixo diferencial.

A hipótese do reator diferencial é adotada considerando a altura experimentada de leito de partículas catalíticas (1,1 cm) e as baixas conversões de metano observadas ao longo do processo reacional (abaixo de 10%).

- A conversão total do metano foi determinada como:

$$\mathbf{x}_{\rm T}(\%) = \frac{\mathbf{F}_{\rm A0} - \mathbf{F}_{\rm A}}{\mathbf{F}_{\rm A0}} \cdot 100 \tag{29}$$

- O cálculo da conversão do metano em cada produto foi determinado com base no número de mols de carbono contido no referido produto (n_k) e no fluxo molar desse na saída do reator:

$$x_{k}(\%) = \frac{n_{k}F_{k}}{F_{A0}} \cdot 100$$
(30)

– A seletividade para cada produto em base de carbono foi definida coma a razão da fração referente a formação de cada produto sobre a fração total de metano convertido:

$$S_{i}(\%) = 100 \cdot \frac{n_{i}F_{i}}{F_{A0} - F_{A}}$$
 (31)

- A seletividade para coque foi quantificada por:

$$S_{coque}(\%) = 100 - \sum_{i=1}^{j} S_i$$
 (32)

3.4. Avaliação das Resistências de Transferência de Massa Externa e Interna

Antes de avaliar parâmetros cinéticos, é necessário garantir a total ausência de limitações difusionais externas e internas. Tais cálculos foram efetuados usando correlações reportadas na literatura (BIRD et al., 1960; SATTERFIELD, 1970; FIGUEREIDO e RAMOA, 1987; FROMENT e BISCHOFF, 1990; FOGLER, 2002).





3.4.1. Resistência a Transferência de Massa Externa

A resistência de transferência de massa externa foi avaliada através do critério de Mears (FOGLER, 2002), usando o metano (A) como componente de referência:

$$f_{e} = \frac{C_{A,e} - C_{A,s}}{C_{A,e}} = \frac{(-\overline{r}_{A})L}{k_{c}C_{A,e}} < 0,05$$
(33)

Sendo:

- f_e: resistência de transferência de massa externa;

- L: razão entre o volume da partícula de (V_p) e sua área superficial externa (A_p)

$$L = \frac{V_{\rm p}}{A_{\rm p}} = \frac{d_{\rm p}}{6} \tag{34}$$

com d_p, o diâmetro médio das partículas de catalisador (no caso, 0,5%Ru-3%Mo/HZSM-5) consideradas esféricas;

 $-C_{Ae} e C_{As}$: concentração de metano no seio do fluido e na superfície do catalisador, respectivamente;

 $-\overline{r}_{A}$: taxa de consumo de A por unidade de volume de partículas catalíticas, sendo definida por:

$$-\overline{\mathbf{r}}_{A} = (-\mathbf{r}_{A})\boldsymbol{\rho}_{cat} \tag{35}$$

 $Com (-r_A) a taxa de consumo de A por unidade de massa de catalisador, observada experimentalmente, e \rho_{cat} a massa específica do catalisador determinada por picnometria.$

 $-k_c$: coeficiente de transferência de massa externa determinado a partir de correlações apresentadas por FOGLER (2002):

$$k_{\rm C} = \frac{D_{\rm AB}}{d_{\rm p}} Sh$$
(36)

Com Sh o número adimensional de Sherwood, sendo ele avaliado pela equação seguinte:

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}$$
 (37)

Com Re e Sc, os números adimensionais de Reynolds e Schimdt, definidos respectivamente como:

$$Re = \frac{\rho d_P U}{\mu}$$
(38)

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$
(39)

Para a mistura Argônio (B)-Metano (A), a viscosidade (μ) e a difusividade (D_{AB}) foram determinadas a partir de correlações da literatura. A viscosidade da mistura foi avaliada utilizando-se o método de Wilke (BIRD et al.1960; POLING et al., 2000):

$$\mu = \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i \mu_i}{\sum_j y_j \Phi_{ij}}$$
(40)

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \sqrt{\left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}} \right]^2$$
(41)

Sendo M_j representa a massa molar, y_j a fração molar do componente j na mistura e μ_j a viscosidade do componente j, calculado por:

$$\mu_{j} = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MjT}}{\sigma^{2} \Omega_{\mu}}$$
(42)

$$\sigma = 2,44 \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(43)

Valores da integral de colisão, Ω_{μ} , em função da temperatura, são fornecidos em tabelas, assim com as temperaturas críticas, T_c, e as pressões críticas, P_c, dos componentes j (BIRD et al., 1960).

A difusividade molecular foi calculada utilizando-se o método de Fuller, descrito por POLING et al. (2000):

$$D_{AB}(cm^{2}/s) = \frac{0,00143T^{1,75}}{P\sqrt{M_{AB}} \left[\left(\Sigma_{v} \right)_{A}^{\frac{1}{3}} + \left(\Sigma_{v} \right)_{B}^{\frac{1}{3}} \right]^{2}}$$
(44)

$$M_{AB} = \frac{2}{\left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right]}$$
(45)

 Σ_{v} é encontrada para cada componente pela soma dos volumes de difusão atômica encontrados em tabelas reportadas por POLING et al. (2000). Alguns desses valores estão reproduzidos na Tabela 11. M_A e M_B são as massas moleculares dos componentes A e B, respectivamente, e P a pressão total da mistura gasosa.

Incremento de Volume de difusão estrutural e atômica
15.9
15,7
2,31
16,2
6,11
4,54

 Tabela 11. Valores do Incremento de Volume de Difusão estrutural Atômica usado para determinar a Difusividade Molecular pelo Método de Fuller.

A concentração externa C_A foi aproximada a C_{AS} (concentração de A na saída do reator) por se tratar de um reator de leito fixo diferencial cujo escoamento é assimilado a uma mistura perfeita.

3.4.2. Resistência a Transferência de Massa Interna

A resistência a transferência de massa interna foi avaliada através do critério de Weisz-Prater (FROMENT e BISCHOFF, 1990; FOGLER, 2002):

$$\Phi = \frac{(-r_{\rm A})\rho_{\rm p}L^2}{D_{\rm e,A}C_{\rm s}} <<1$$
(46)

O critério de Weisz-Prater utiliza valores medidos da velocidade de reação $(-r_A)$ para determinar se a difusão interna controla o processo reacional global.

A difusividade efetiva do componente A (metano), D_{A,e}, é dada pela expressão:

$$D_{e,A} = \frac{D_A \varepsilon}{\tau}$$
(47)

Sendo τ o coeficiente de tortuosidade e ϵ a porosidade interna do catalisador. Valores sugeridos para essas grandezas podem ser encontrados em SATTERFIELD (1970).

O cálculo da difusividade do componente A, (D_A) , leva em consideração contribuições simultâneas da difusividade molecular e de Knudsen (D_{KA}) . Se o raio dos poros (r_p) do catalisador for muito maior que o livre percurso médio das moléculas dos gases (ℓ) , a difusão molecular (D_{AB}) é predominante e pode ser determinada com descrito anteriormente (equação 44).

Se por outro lado, $\ell >> r_p$, haverá somente contribuições da difusão de Knudsen (SATTERFIELD, 1970), sendo essa podendo ser avaliada pela relação seguinte

$$D_{KA} = \frac{2}{3} r_{P} \overline{V}_{A}$$
(48)

Com:
$$\overline{V}_{A} = \sqrt{\left(\frac{8RT}{\pi M_{A}}\right)}$$
 (49)

Quando há contribuição das duas difusividades ($r_p \ e \ \ell$ são de mesma ordem de grandeza), a expressão para D_A é dada por:

$$D_{A} = \frac{1}{\frac{1}{D_{KA}} + \frac{1}{D_{AB}}}$$
(50)

O livre percurso das moléculas (ℓ) é definido pela expressão (BIRD et al., 1960):

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d^2n} \tag{51}$$

Com:

$$n = \frac{P\tilde{N}}{RT}$$
(52)

Sendo d o diâmetro molecular e $\tilde{\mathrm{N}}$ o número de Avogadro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados obtidos por diferentes técnicas de investigação na caracterização do catalisador sintetizado 0,5%Ru-3%Mo-HZSM-5 e no estudo do desempenho desse último na reação de desidro-aromatização do metano desenvolvida em reator de leito fixo diferencial em condições não oxidativas. Concluise, por último, pelo ajuste dos dados experimentais de conversão do metano em benzeno por um modelo tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson com o catalisador funcionando em regime previamente identificado como químico.

4.1. Caracterização dos Catalisadores

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografías eletrônicas de varredura da zeólita NH₄ZSM-5 e do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 calcinado estão mostradas nas Figuras 14 a 18.

Comparando-se as micrografías do suporte (Figura 14) e dos catalisadores prontos (Figura 15), nenhuma modificação notável no tamanho ou morfologia das partículas pode ser observada indicando que estas propriedades estruturais da zeólita não foram significativamente alteradas pelos diversos procedimentos usados na impregnação dos metais.



Figura 14. Micrografia da NH₄ZSM-5 usado como suporte na síntese dos diversos catalisadores com ampliação de 500 vezes.



Figura 15. Micrografia de Ru-Mo/HZSM-5 calcinado, com ampliação de 900 vezes.

Ampliações maiores (1000 vezes) revelaram que os grãos dos catalisadores são compostos de partículas bem cristalizadas com um diâmetro médio de aproximadamente 8µm, conforme observado na Figura 16.



Figura 16. Grãos do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 com ampliação de 1000 vezes.

As micrografías obtidas com ampliações maiores (13000 vezes) evidenciaram que cada grão do catalisador é composto por um aglomerado de pequenos cristalitos da HZSM-5, de acordo com a Figura 17 e 18. Ampliações maiores ainda (21000 vezes), conforme a Figura 18, mostram que as partículas aglomeradas constituem o grão do catalisador tomam uma forma que por vezes lembra um prisma, com comprimentos variando entre 400 e 1400nm.



Figura 17. Micrografia eletrônica de um único grão de Ru-Mo/HZSM-5 ampliado 13000 vezes.



Figura 18. Micrografia eletrônica de um único grão de Ru-Mo/HZSM-5 ampliado 21000 vezes

4.1.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

Associados aos estudos de caracterizações microscópicas do material sintetizado, foram realizadas análises de Energia Dispersiva de Raio – X que permitem uma análise elementar pontual, de acordo com o diâmetro do feixe.

Os resultados de identificação automática para elementos possíveis através do comprimento de onda característico emitido pela amostra evidenciam a presença de Silício, Alumínio e Oxigênio (além de carbono e ouro usados na preparação da amostra) no caso do suporte catalítico (NH₄ZSM-5) e além desses, o molibdênio e o rutênio no catalisador na sua forma final (Ru-Mo/HZSM-5).

O espectro de EDS obtido para a NH_4ZSM -5 está ilustrado na Figura 19 e os resultados quantitativos resumidos na Tabela 12.



Figura 19. (a) Espectro de EDS para NH₄ZSM-5 obtido para a micrografia eletrônica apresentada em (b).

Tabela 12. Resultad	os de EDS obtidos para NH ₄ ZSM-5.
Elemento	Concentração Mássica(%)
Oxigênio	47,56
Alumínio	10,38
Silício	42,06

O espectro de EDS obtido para a Ru-Mo/HZSM-5 está mostrado na Figura 20 e os resultados quantitativos resumidos na Tabela 13.



Figura 20. (a) Perfil de EDS para Ru-Mo/HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica apresentada em (b).

	Concentração Mássica (%)				Desvio
Elementos	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	[−] Média	Padrão
Oxigênio	49,52	45,61	46,27	47,13	0,63
Alumínio	3,82	3,96	4,00	3,93	0,08
Silício	38,57	42,46	42,63	41,22	1,88
Molibdênio	6,74	6,84	6,09	6,56	0,33
Rutênio	1,35	1,14	1,01	1,17	0,14

Tabela 13. Resultados de EDS obtidos para Ru-Mo/HZSM-5.

Os resultados de EDS para o catalisador Ru-Mo/HZSM-5 mostram teores maiores de molibdênio e rutênio que aqueles empregados realmente durante a preparação. Esta diferença encontra explicação no fato de ser a EDS uma medida pontual não refletindo a composição global do catalisador.

Quando comparados, os resultados das Tabelas 12 e 13 revelam uma alteração da razão Si/Al após a etapa de deposição dos metais que poderia ser atribuída a perda de alumínio estrutural durante a etapa de impregnação. Baixos valores de pH e a presença de íons cloretos durante a impregnação de metais poderiam levar a perda de alumínio estrutural o que teria como reflexo esta diminuição observada da razão Si/Al (FEJES et al., 1980; SCHWARZ et al., 1995; BAO et al., 2002).

4.1.3. Difração de Raio-X (DRX)

Os resultados obtidos na análise de Difração de Raio X do suporte comercial e dos catalisadores formulados estão ilustrados nas Figuras 21 a 24. O difratograma obtido para o suporte comercial e mostrado na Figura 21 é muito parecido àquele apresentado na literatura (TREACY et al., 2001) e não apresenta praticamente nenhuma alteração significativa após a impregnação dos metais (Figura 22). reforçando a idéia que os diversos métodos empregados na deposição dos metais não promoveram modificações notáveis da estrutura cristalina do suporte. A ausência de picos adicionais de Mo e Ru nos difratogramas do Ru-Mo/HZSM-5 foi também evidenciado por CHEN et al., (1995) e LI et al. (2006), sendo a explicação apresentada por CHEN et al. (1995) para tal observação, os baixos teores de Mo (3%) e Ru (0,5%) presentes no catalisador.



Figura 21. Difratograma obtido para NH₄HZSM-5. Em vermelho se destaca alguns dos principais picos do padrão da ZSM-5 disponível na literatura (TREACY et al., 2001).



Uma comparação dos difratogramas do heptamolibdato de amônio, do trióxido de molibdênio (obtido pela calcinação do heptamolibdato de amônio nas mesmas condições utilizadas na preparação do catalisador), do suporte zeolítico (NH₄ZSM-5) e do catalisador calcinado está mostrado na Figura 23.

Na referida figura se observa com mais clareza a total ausência de picos atribuídos a estes sais; o perfil do suporte permanece praticamente inalterado após a adição dos metais.

Comparando-se a intensidade dos picos de baixo ângulo, abaixo de $\theta = 10$ graus, para HZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5 também se observa uma diminuição da intensidade destes após a impregnação dos metais. Segundo LI et al. (2006), a intensidade dos picos de baixos ângulos em DRX é sensível à presença de qualquer espécie metálica dentro dos canais da zeólita. Os resultados aqui apresentados sugerem então que molibdênio e rutênio poderiam ter migrado para dentro dos canais da zeólita conforme já foi sugerido na literatura por diversos pesquisadores (LU et al., 1999; IGLESIA et al., 1999; SU et al., 2002; LIU et al., 2005; LI et al., 2006). Parte destes metais poderia também estar presente, no catalisador, altamente dispersos sobre a superfície externa da zeólita visto que em geral, partículas menores que 3nm não podem ser detectadas por DRX (JIANG et al., 1999; LI et al., 2006).



Figura 23. Comparação dos difratogramas do suporte, do sal precursor e do catalisador evidenciando a ausência de picos adicionais para Mo ou Ru.

O catalisador de Ru-Mo/HZSM-5 após 45 horas de reação também foi submetido à análise de Difração de Raios-X a fim de verificar sua integridade estrutural. A comparação entre os difratogramas de Ru-Mo/HZSM-5 recém preparado e após 45 horas de reação está mostrado na Figura 24.



Figura 24. Comparação dos difratogramas obtidos para Ru-Mo/HZSM-5 antes e após 45h de reação.

Observa-se que o catalisador não sofreu nenhuma alteração perceptível da sua estrutura cristalina após um tempo de reação de 45 horas. Um procedimento simples e bastante eficiente descrito por ARAUJO (2006) permite avaliar o grau de cristalinidade relativo do catalisador antes e após as 45 horas de reação e sugere uma perda desprezível desta cristalinidade, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14. Comparação do grau de cristalinidade do Ru-Mo/HZSM-5 antes e após 45h de	e reação <mark>.</mark>
---	-------------------------

Amostra	Grau de Cristalinidade
Antes de Reação	100
Após 45h de Reação	99,93

Estes resultados enaltecem a estabilidade do catalisador preparado.

4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Espectros de absorção na região do infravermelho têm origem nos diferentes modos de vibração e rotação de moléculas e grupos funcionais cujas freqüências dependem da massa dos átomos envolvidos e da constante de forças entre eles podendo ainda ser ligeiramente afetadas por outros átomos ligados aos referidos grupos. Os espectros podem, portanto, ser utilizados na identificação de impurezas ou de grupos funcionais (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; MENDHAM et al., 2002).

Os espectros de absorção na região do infravermelho, entre 2000 e 400cm⁻¹, obtidos para $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (sal precursor), MoO₃, NH₄ZSM-5, Ru-Cl₃- $(NH_4)_6Mo_7O_{24}/NH_4ZSM-5$, Ru-Mo/HZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5(após 45h de reação) estão ilustrados nas Figuras 25 a 32. As principais bandas de cada espectro foram assinaladas em cada figura e estão sucintamente descritas nas Tabela 15 e 16.



Figura 25. Espectro de Infravermelho do heptamolibdato de amônio na faixa de 2000 a 400 cm⁻¹.



Figura 26. Espectro de Infravermelho de MoO₃ na faixa de 2000 a 400cm⁻¹.







....



Figura 30. Espectro de Infravermelho de Ru-Mo/HZSM-5 após 45 horas de reação.

 Tabela 15. Descrição das principais bandas de absorção na região do infravermelho observadas e o tipo de vibração a elas associada.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração		Referência
453	Interna aos	Flexão (T-O)	
1080	Tetraedros da HZSM-5	Estiramento Assimétrico	
594	Externa aos	Anel Duplo de 5 Membros	SILVA (2004)
792	Tetraedros	Estiramento Simétrico	
1225	da HZSM-5	Estiramento Assimétrico	
1354	NUL +	Deferme e e Aurenten	NVOLUCT - KACEL (1071)
1400	INH4	Deformação Angular	NYQUISI e KAGEL (19/1)
1624	H ₂ O	Interação com a superfície	HO e CHOU (1995)

Composto	Bandas de Absorção (cm ⁻¹)
	921
	896
Heptamolibdato de amônio	843
$((NH_4)_6MoO_7O_{24}.4H_2O)$	655
	581
	474
	996
Trióxido de molibdênio	869
(MoO ₃)	824
	564

Tabela 16. Bandas de Absorção no Infravermelho do heptamolibdato de amônio e trióxido de molibdênio (CHEN et al, 1995).

Todas as bandas associadas a HZSM-5 e descritas na Tabela 15 foram observadas para todas as amostras do catalisador fortalecendo a idéia de que apesar de submetido a diversos tratamentos, o suporte não sofreu nenhuma alteração apreciável.

LIU et al. (2004) registram a banda de absorção a 1100cm⁻¹ em lugar de 1080cm⁻¹ como também sendo característica da vibração da estrutura da HZSM-5. Os autores também afirmam que a banda a 1226cm⁻¹ é sensível a razão Si/Al e um decréscimo do alumínio estrutural pode levar a mudança deste sinal para freqüências maiores, sendo um indicativo da ocorrência de desaluminação durante a preparação do catalisador.

Comparando as Figuras 27 e 28 se observou um pequeno deslocamento da banda 1080cm⁻¹ para 1090cm⁻¹. Este resultado indica que esta banda é provavelmente sensível a presença dos metais na superfície da zeólita.

Na Tabela 16 estão apresentadas as bandas de absorção no infravermelho atribuídas ao heptamolibdato de amônio e trióxido de amônio segundo CHEN et al. (1995) e NYQUIST e KAGEL (1971). A comparação dos espectros de infravermelho obtidos para Ru-Mo/HZSM-5, conforme Figura 29, com aqueles observados para (NH₄)₆MoO₇O₂₄.4H₂O e MoO₃, Figuras 24 e 25, respectivamente, não revela o surgimento de picos adicionais atribuíveis aos metais impregnados no catalisador
calcinado. CHEN et al., (1995) relatam que apenas observaram bandas de absorção no infravermelho do molibdênio impregnado na HZSM-5 quando o conteúdo de metal nesta excedeu 5%. Portanto é possível afirmar que os baixos teores de molibdênio no catalisador não permitem a observação de bandas de absorção no IV associadas a este metal. Tal conclusão pode ser aqui também estendida para o rutênio presente no catalisador em quantidade 6 vezes menor. Outra possibilidade, reside no fato destas espécies (Mo e Ru) poderem migrar para dentro dos canais da zeólita conforme já foi comprovado por diversos autores (LU et al., 1999; IGLESIA et al., 1999; SU et al., 2002; LIU et al., 2005; LI et al., 2006).

Na Figura 31 os espectros do catalisador antes e após calcinação mostram o desaparecimento da banda associada ao íon amônio (1400cm⁻¹) como era esperado. Além disso, nenhuma outra alteração apreciável é observada.

Os espectros de absorção no infravermelho do catalisador antes e após 45horas de reação estão ilustrados na Figura 32. A banda de absorção que aparece em 1634cm⁻¹ está relacionada a interação da água com a superfície do catalisador (HO e CHOU, 1995) e praticamente desaparece para Ru-Mo/HZSM-5 após 45 horas de reação.



Númerco de onda (cm⁻¹)

Figura 31. Comparação entre os espectros de absorção no Infravermelho na faixa de 2000 a 1000 cm⁻¹ para RuCl₃-(NH₄)₆Mo₇O₂₄/NH₄ZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5.



Figura 32. Comparação entre os espectros de Ru-Mo/HZSM-5 antes e após 45 horas de reação obtidos na faixa de 2000-400 cm⁻¹.

4.1.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica do suporte comercial está mostrada na Figura 33. Na Tabela 17 estão listados os respectivos eventos observados para esta análise bem como as porcentagens de perda de massa e a temperatura de ocorrência. O primeiro evento pode ser atribuído a dessorção de água intracristalina, enquanto que os outros dois a decomposição do NH₄ para obtenção da forma ácida da zeólita, segundo a equação (53). Desta forma, a calcinação a 600°C (873K) poderia ser usada para obter a forma ácida da zeólita ZSM-5 a partir do material disponível comercialmente.





Figura 33.Curva de TG/DTG obtida para NH₄ZSM-5.

Tabela 17. Resumo dos Pi	abela 17. Resumo dos Picos de IG/DIG para NH ₄ ZSM-5		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Perda de massa (%)	-6,450	-3.165	-1,754
Temperatura (°C)	75.84	263.41	496.23
DrTGA (mg/min)	-0.09	-0.03	-0.02

Entretanto, o segundo pico poderia ser atribuível a água adsorvida quimicamente. Uma análise termogravimétrica de amostras do suporte secas em estufa a 100 e 200°C poderia esclarecer definitivamente a natureza deste segundo pico.

4.1.6. Determinação de Área Superficial e Porosidade (BET)

A área superficial é uma característica do sólido de grande contribuição para compreender o comportamento cinético de um catalisador. A determinação da área superficial dos catalisadores preparados foi realizada usando o método de BET aplicada às curvas de adsorção obtidas.

As isotermas de adsorção/dessorção para Ru-Mo/HZSM-5 estão ilustradas na Figura 34.



Figura 34. Isoterma de adsorção/dessorção para Ru-Mo/HZSM-5.

As isotermas de adsorção/desorção para o catalisador após 45horas de reação estão reproduzidas na Figura 35.



Figura 35. Isoterma de adsorção/dessorção para Ru-Mo/HZSM-5 após 45horas de reação.

Resultados de área superficial, volume e diâmetro de poros para os catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Resu	Tabela 18. Resultados de Área Superficial para os catalisadores preparados.				
Amostra	Área Superficial (m²/g)	Área Superficial externa (m²/g)	Volume de Poro (mL/g)	Diâmetro de Poro (nm)	
NH ₄ ZSM-5	425	-	-	-	
Ru-Mo/HZSM-5	297	10	0,03	5,21	
Ru-Mo/HZSM-5 (45h)	281	17	0,03	4,56	

Conforme era esperado, após impregnação dos metais e da etapa de calcinação ocorre uma diminuição acentuada da área superficial em relação ao suporte devido provavelmente ao bloqueio da entrada dos poros da zeólita e em parte a migração dos metais para o interior dos poros da zeólita podendo eventualmente bloqueiar estes poros internos, conforme sugere o estudo de diversos autores (CHEN et al., 1995; XU et al., 1995; WANG et al., 1997a; SHU et al., 1999).

Após a reação, entretanto, não foi observada redução apreciável da área superficial do catalisador. Na Tabela 19, registra-se alguns dos resultados relatados na literatura sobre a redução da área superficial após a reação. Tal redução, segundo os autores, se deve aos depósitos de carbono formados que bloqueiam as entradas dos poros e levam a posterior desativação do catalisador (WANG et al., 1997b; ICHIKAWA et al, 2000; CHU e QIU, 2003).

Tabela 19. Comparação de resultados de redução de área superficial após reação.

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Redução da Área superficial do catalisador (%)	Referencia
Mo-Zr/HZSM-5 [*]	6,33	33	WANG et al (1997b)
6%Mo/HZSM-5 ⁺	7,50	27,5	ICHIKAWA et al (2000)
6%Mo/HZSM-5 [#]	7,00	40	CHU e QIU (2003)
0 5%Ru-3 0%Mo/HZSM-5 ^{\$}	45 00	54	Presente Trabalho

*VS = 1440 mL/g.h, 923K e 200 kPa *VS = 2700 mL/g.h, 1073K e 0,30 MPa(4%CO₂) #VS = 2700 mL/g.h, 998K e 3 atm

Comparado com os resultados dos autores citados na Tabela 19, a redução da área superficial do catalisador sintetizado neste trabalho após 45 horas de reação foi de cerca de 5%, sugerindo que a quantidade de coque formada durante a reação, no referido período, foi incapaz de bloquear os poros do catalisador, uma das principais causas de desativação de catalisadores suportados (BARTHOLOMEW, 2001).

VS = 380 mL/g.h 973 K e 1 atm

4.1.7. Analise Elementar

Como esperado, a análise elementar não revelou a presença de outros elementos além de carbono e hidrogênio. Os valores da quantidade de carbono e hidrogênio identificados no catalisador e da composição do coque depositado nele obtidos na análise realizada com catalisadores submetidos à 45h de reação do desidro-aromatização do metano, com diferentes tempos espaciais, estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Análise elementar de carbono e hidrogênio para os catalisadores após-45 horas de reação.

Amostra	Quantidades	(elemento %)	Composiçã	io do coque
$\tau_{\rm W}({\rm g.h/m}^3)$	С	Н	С	Н
5626	4,267	1,196	78,11	21,89
4222	4,211	1,150	78,55	21,45
3016	6,023	1,068	84,93	15,07
2639	9,462	0,968	90,71	9,29

Os resultados obtidos na análise elementar do catalisador após 45horas de reação evidenciaram um aumento da quantidade de hidrogênio na composição do coque formado com o aumento do tempo de contato. Conforme já foi discutido por diversos autores (SHU et al., 2002 e 2003; IGLESIA et al., 2001a; WECKHUYSEN et al., 1998b), o coque formado durante a DAM tem origem e características distintas. Apesar de não haver consenso quanto aos diferentes tipos, sua origem é atribuída a duas reações distintas: a abstração de hidrogênio da molécula do metano sobre os sítios metálicos e reações de condensação, desidrogenação, transferência de hidrogênio e adição de espécies de 2 carbonos aos aromáticos para formar hidrocarbonetos poliaromáticos sobre os sítios ácidos da zeólita (JIANG et al., 1999; ICHIKAWA et al. 1999a; 1999b; 2006; GUISNET e MAGNOUX, 2001; GUISNET e RIBEIRO, 2004; IGLESIA et al., 2002c e 2001b), conforme sumarizado na Figura 36.

Com base do mecanismo sugerido para a formação do coque e das quantificações listadas na Tabela 20 como no caso de reações em série, se observa que um aumento do tempo de contato favorece a formação de poliaromáticos, os quais possuem teores maiores de hidrogênio se comparado com coque oriundo da abstração de hidrogênio. Assim, o aumento do tempo espacial provoca um aumento da quantidade de hidrogênio na composição do coque devido a uma maior contribuição dos poliaromáticos na composição dos depósitos sobre o catalisador.



Figura 36. Origem do coque formado durante DAM e natureza das reações envolvidas.

Acredita-se, entretanto, que nem todo os poliaromáticos formados durante a reação se depositem sobre a superfície do catalisador. Durante a realização dos testes catalíticos, foi observado a deposição de alguns produtos na tubulação entre o reator e o cromatógrafo, mantida a 250°C. A natureza destes compostos não foi investiga, mas especula-se se tratar de poliaromáticos de alto peso molecular, que, na temperatura do reator estariam na fase vapor mas condensam ao atingir a temperatura de 250°C da tubulação. Entretanto, ainda assim, acredita-se que os resultados apresentados na Tabela 20 sejam um indicativo qualitativo da participação dos poliaromáticos na composição do coque durante a reação.

4.1.8. Determinação de Diâmetro Médio das Partículas

A seleção do diâmetro das partículas do catalisador é essencial para garantir a redução significativa de fenômenos de transferência de massa interna durante as reações e assegurar condições necessárias para os estudos cinéticos. Por isso, o catalisador preparado foi classificado granulometricamente e a curva de distribuição do diâmetro de partículas esta apresentada na Figura 37.



O diâmetro médio das partículas determinado foi de 81,52µm. Tal resultado foi utilizado nas correlações empregadas para verificar se há ou não efeitos de transferência de massa externa e interna sobre o desempenho do catalisador.

4.2. Testes Catalíticos e Modelagem Cinética

A quantificação dos produtos obtidos na reação foi realizada com auxilio de cromatógrafo a gás conforme apresentado anteriormente e cromatogramas típicos estão reproduzidos no Anexo 3. Além de benzeno, metano, hidrogênio e argônio (padrão interno), foram detectados também, etano, eteno, propano, tolueno, naftaleno durante toda a reação, enquanto que água e dióxido de carbono foram produtos observados durante o período de indução apenas.

A seguir são apresentados os resultados obtidos na conversão do metano e seletividade dos principais produtos da reação com análise do efeito do tempo espacial (τ_W variando entre 2639 e 5629 g.h/m³) e da fração molar de metano na alimentação (Y_{A0} compreendida entre 0,20 e 0,80), ressaltando que as reações desenvolvidas na temperatura de 973K e na pressão atmosférica. Na parte final, tentou-se ajustar os resultados experimentais por um modelo cinético com catalisador funcionando em regime previamente identificado como químico.

4.2.1. Efeito do Tempo Espacial

4.2.1.1. Conversão do Metano

A conversão total do metano em função do tempo de reação, para os diferentes tempos espaciais estudados e para a fração molar de metano na alimentação do reator de 0,50, está apresentada na Figura 38. Inicialmente se observa que a conversão total do metano (X_T) alcança valores tão altos quanto 70%, o que se deve principalmente às reações de redução dos óxidos de molibdênio do catalisador. Conforme já foi proposto

por diversos autores (IGLESIA et al., 2001a; LI et al., 2006; LIU et al., 2005; HAMID et al., 2000; BOUCHY et al., 2000; SOLYMOSI e SZÖKE, 1996a; WANG et al., 1997a e 1997b; SHU et al., 1997 e 1999), a reação de desidro-aromatização do metano apresenta um tempo de indução inicial durante o qual, MoO₃ é reduzido a carbetos e oxicarbetos que são as espécies ativas para a ativação do metano durante a DAM. As equações (10) a (12) (seção 2.6.1) representam algumas das muitas reações propostas para explicar esta redução. Durante esta etapa, ocorre um consumo apreciável do metano reagente, como revela a Figura 38. Após este período, a conversão total do metano cai drasticamente alcançando o estado estacionário com valores constantes.



Figura 38. Conversão total do metano em função do tempo para diferentes tempos espaciais a T=973K e $Y_{A0} = 0,50$.

Quando se considera apenas a conversão alcançada no estado estacionário em função do tempo espacial, conforme Figura 39, o aumento da conversão total do metano com o aumento do tempo espacial se torna bem evidente, sendo X_T passando em torno de 7 a 17% à medida que o tempo espacial adotada valores crescentes entre 2639 e 5629 g.h/m³ (Figura 41).



Figura 39. Conversão total do metano no estado estacionário em função do tempo espacial a 973K e $Y_{A0} = 0,50$.

Da mesma maneira, foi avaliado o efeito do tempo espacial sobre a conversão do metano em benzeno (X_B), sendo os resultados apresentados nas Figura 40 e 41. Nelas observa-se que o aumento do tempo espacial conduz também ao aumento de X_B, conforme relatado por diversos autores na literatura (CHEN et al.,1995; RIVAL et al., 2001; ILIUTA et al., 2002b; SKUTIL e TANIEWSKI, 2006). A observação quantitativa mostra que os valores de X_B aumentam aproximadamente de 5 para 10% à medida que τ_W passa de 2639 a 5629 g.h/m³ (Figura 41). Em acordo também com os trabalhos de RIVAL et al (2001), foi evidenciado que maiores tempo espaciais prolongam o período de indução da reação (Figura 41).



Figura 40. Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes tempos espaciais a T = 973K e Y_{A0} = 0,50. A linha pontilhada representa a conversão de equilíbrio do metano em benzeno.



Figura 41. Conversão do metano em benzeno obtida no estado estacionário em função do tempo espacial a T = 973K e Y_{A0} = 0,50. A linha pontilhada representa a conversão de equilíbrio do metano em benzeno.

4.2.1.2. Seletividade em Base de Carbono para os Principais Produtos da Reação e o Coque

Valores de seletividade em base de carbono em função do tempo de reação, para os diferentes tempos espaciais estudados e para a fração molar de metano na alimentação do reator de 0,50, estão apresentados nas Figura 42 a 47. Conforme se pode observar, os perfis mantêm o mesmo comportamento. Inicialmente se obtém uma alta seletividade para coque durante a etapa de indução, devido à carburização dos óxidos de molibdênio para formar carbetos e oxicarbetos, através de reações do tipo (BRADFORD et al., 2004):

$$2CH_4 + 2MoO_3 \longrightarrow Mo_2C + CO_2 + 4H_2O$$
(54)

Uma vez concluída esta etapa, a quantidade de coque formada é drasticamente reduzida e há um aumento na formação dos produtos desejados, principalmente benzeno e naftaleno. Alcançado o estado estacionário, os valores para seletividade de benzeno se apresentaram em concordância com os resultados reportados na literatura por diversos autores (WANG et al., 1997a; WECKHUYSEN et al., 1998a; ICHIKAWA et al., 1999a; SHU et al., 1999; BAO et al., 2002 e 2003b; TAN et al., 2002). Entretanto, não foi observada uma seletividade apreciável para espécies C_2 , nem mesmo um aumento desta com o tempo de reação, como tem sido relatado por alguns pesquisadores (LIU et al., 2004; SARIOGLAN et al., 2004; WECKHUYSEN et al., 1998a; ICHIKAWA et al., 1999a; IGLESIA et al., 1999; WANG et al., 1997b; SOLYMOSI e SZÖKE, 1996a; BAO et al., 2000a e 2003a; ICHIKAWA et al., 2003b; LIU et al., 2001; CHEN et al., 1995). A baixa seletividade para C_2 poderá encontrar a sua explicação no fato que a quantidade disponível dos sítios ácidos de Brönsted, mesmo após deposição do coque nos poros da zeólita, é ainda suficiente para promover a ciclização e formação do benzeno a partir das espécies C_2 com transformação quase total destas.



Figura 42. Seletividade em base de carbono para os principais produtos e coque, obtidos na reação do metano a T = 973K, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 5629$ g.h/m³.



Tempo (min)

Figura 43. Seletividade em base de carbono para diversos produtos e coque, obtidos na reação do metano a T = 973K, $Y_{A0} = 0,50 \text{ e} \tau_W = 4926 \text{ g.h/m}^3$.



Figura 44. Seletividade em base de carbono para diversos produtos, inclusive coque, obtidos na reação do metano a T = 973K, $Y_{A0} = 0,50 \text{ e} \tau_W = 4222 \text{ g.h/m}^3$.



Figura 45. Seletividade em base de carbono para diversos produtos, inclusive coque, obtidos na reação do metano a T = 973K, $Y_{A0} = 0,50 \text{ e} \tau_W = 3411 \text{ g.h/m}^3$



Figura 46. Seletividade em base de carbono para diversos produtos e coque, obtidos na reação do metano a T = 973K, $Y_{A0} = 0.50 \text{ e } \tau_W = 3016 \text{ g.h/m}^3$.



Figura 47. Seletividade em base de carbono para diversos produtos e coque, obtidos na reação do metano a T = 973K, $Y_{A0} = 0,50$ e $\tau_W = 2639$ g.h/m³.

Também foi observada uma forte influência do tempo espacial sobre a seletividade no estado estacionário para benzeno, naftaleno e coque, conforme está apresentado na Figura 48 e na Tabela 21. Maior seletividade para o benzeno (74,29%) e menor seletividade para o naftaleno (11,03%) e o coque (10,77%) foram obtidas para o menor tempo espacial estudado neste trabalho, 2639 g.h/m³. O aumento do tempo espacial reduziu a seletividade para o benzeno, com um valor mínimo de 62,65 %, e aumentou a seletividade para o naftaleno e o coque, com valores máximos de 17,61 e 18,92 %, respectivamente. A queda da seletividade do benzeno com o crescimento em paralelo a do naftaleno se deve possivelmente a reação de consumo benzeno para formação do naftaleno que é favorecida pelo aumento do tempo espacial. O naftaleno, por sua vez, é transformado em poliaromaticos, reação favorecida também pelo tempo espacial crescente, promovendo finalmente a formação de quantidade significativa de coque.

GUISNET e RIBEIRO (2004) observam que alcenos e compostos poliaromáticos transformam-se muito rapidamente em coque por catálise ácida. Os alcenos devido a reações bimoleculares muito rápidas (oligomerização, alquilação, transferência de hidrogênio, etc.), enquanto que a formação dos poliaromáticos se deve ao elevado tempo de residência destas moléculas básicas nos poros dos zeólitas, resultante de uma forte adsorção sobre os centros ácidos. A formação de coque a partir de monoaromáticos, alcanos e naftenos é, entretanto, lenta, uma vez que dependem da transformação destes compostos em alcenos e poliaromáticos, sendo esta a etapa controladora para formação de uma quantidade significativa do coque. No caso da DAM, de acordo com os resultados da Figura 48 e na Tabela 21, um aumento do tempo espacial parece favorecer estas reações promovendo assim a formação de coque em quantidades não negligenciáveis.



Figura 48. Efeito do tempo espacial sobre a seletividade alcançada no estado estacionário para benzeno, naftleno e coque durante a reação do metano T = 973K e $Y_{A0} = 0,50$.

Tabela 21. Efeito do tempo espacial sobre a seletividade em diversos produtos para a reação do metano com Ru-Mo/HZSM-5 a T = 973K e Y_{A0} = 0,50.

Tempo			Seletivida	de no Estac	lo Estacior	nário	
Espacial (g.h/m ³)	Eteno	Etano	Propano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
5614	0,01	1,10	0,05	62,65	0,48	17,61	18,92
4926	0,01	1,39	0,07	71,28	1,79	9,54	16,75
4222	0,01	2,99	0,15	64,10	0,26	17,48	17,69
3411	0,01	0,45	0,02	66,97	1,78	14,48	13,99
3016	0	0,62	0,02	69,97	3,00	13,40	12,16
2639	0	0,32	0,01	74,24	3,24	11,03	10,77

4.2.1.3. Razão Molar H₂/C₆H₆ Produzida

A fim de avaliar a extensão da produção de hidrogênio durante a reação e principalmente a ocorrência de reações paralelas a da principal (reação 1), avaliou-se a razão entre os fluxos molares de hidrogênio e benzeno produzidos em condições operacionais anteriormente definidos, ou seja, um tempo espacial τ_W variando entre 2639 e 5629 g.h/m³, uma fração molar de metano na alimentação Y_{A0} de 0,50, uma temperatura de reação de 973K e uma pressão no reator de 1 atm. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 49 e 50.

Vale ressaltar que se a reação de desidro-aromatização do metano fosse única ou a principal a ocorrer, a razão H_2/C_6H_6 se manteria próxima a 9. Para os catalisadores usados neste trabalho, após o tempo de indução no qual a produção de hidrogênio é bem pronunciada, esta razão permaneceu entre 6 e 18, para os diferentes tempos espaciais estudados, indicando que as reações paralelas ocorreram de fato e de modo significativo, Figura 50, nela a linha pontilhada representa a razão H_2/C_6H_6 estequiometrica para a reação produzindo exclusivamente benzeno e hidrogênio.

De acordo com a citada Figura, observa-se uma redução da razão molar H_2/C_6H_6 , obtida no estado estacionário, com aumento do tempo espacial. Valores da razão molar H_2/C_6H_6 em cerca de 2 vezes maiores que o estequiométrico são obtidos para τ_W igual a 2639 e 3016 g.h/m³ e ficam em torno do valor estequiométrico para τ_W acima 3016 g.h/m³. Os resultados da análise elementar, anteriormente discutidos, revelaram que o coque formado em reações conduzidas em tempos espaciais maiores possui, em sua composição, maiores teores de hidrogênio. Uma maior produção de poliaromáticos consome mais hidrogênio oriundo do metano, o que, por outro lado, diminui a quantidade de H_2 formado durante a reação. No caso de tempos espaciais

menores, a maior parte do coque é formada pela abstração de hidrogênio da molécula de metano sobre os sítios metálicos, forma-se então uma quantidade muito maior de H₂.



Figura 49. Razão molar H_2/C_6H_6 em função do tempo para diferentes tempos espaciais a T = 973K e $Y_{A0} = 0,50.A$ linha pontilhada representa a razão estequiometrica.



Figura 50. Razão molar H_2/C_6H_6 alcançada no estado estacionário em função do tempo espacial a T = 973K e Y_{A0} = 0,50. A linha pontilhada representa a razão estequiometrica.

4.2.2. Efeito da Fração Molar de Metano na Alimentação

O efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a conversão do metano, a seletividade para diferentes produtos da reação e a razão molar H_2/C_6H_6 produzida foi avaliado, mantendo o tempo espacial a 3411 g.h/m³, a temperatura a 973K e a pressão a 1 atm.

4.2.2.1. Conversão do Metano

Os resultados do efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a conversão total do metano estão apresentados na Figura 51. De modo semelhante ao que foi evidenciado para o valor de Y_{A0} de 0,50 (Figura 38), inicialmente se observa uma alta conversão do metano, devido ao período de indução do catalisador, após qual a conversão total do metano se estabiliza num determinado valor. Entretanto, à medida que a fração de metano na composição de alimentação aumenta, ou seja, redução da taxa do inerte (Argônio), maior é a conversão total do metano. Esta tendência torna-se mais evidente quando se apresenta a conversão total do metano no estado estacionário em função da fração molar de metano na alimentação, identificando valores de X_T de aproximadamente de 12,5% a 10,5% à medida que Y_{A0} passa de 0,20 a 0,80 (Figura 52).



Figura 51. Conversão do total de metano em função do tempo para diferentes frações molares de metano na alimentação a T = 973K e τ_W = 3411 g.h/m³.



Figura 52. Conversão total do metano no estado estacionário em função da fração molar de metano na alimentação a T = 973K e τ_W = 3411 g.h/m³.

O efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a conversão do metano em benzeno também foi também quantificado e os resultados estão apresentados na Figura 53. Evidencia-se que o aumento da fração molar do metano na alimentação, ou seja redução da taxa do inerte, conduz também a diminuição da conversão do metano em benzeno, fato relatado por ILIUTA et al (2003a). Esta tendência se torna mais clara observando-se o efeito sobre a conversão máxima obtida durante o estado estacionário, evidenciando valores de X_B diminuindo de aproximadamente de 10% a 6% quando Y_{AO} aumenta de 0,20 a 0,80, conforme apresentado na Figura 54. A diminuição da conversão do metano em benzeno com a redução da taxa do inerte na composição da alimentação encontra a sua explicação na previsão das leis de Le Châtellier, sublinhando que a soma algébrica dos coeficientes estequiométricos da reação (1) é positiva.



Figura 53. Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes frações molares de metano na alimentação a T = 973K e τ_W = 3411 g.h/m³.



Figura 54. Conversão do metano em benzeno no estado estacionário em função da fração molar de metano na alimentação a T = 973K e τ_W = 3411 g.h/m³.

4.2.2.2. Seletividade em Base de Carbono para os Principais Produtos da Reação e o Coque

A seletividade em base de carbono para os principais produtos da reação e o coque foi quantificada em função do tempo de reação, para valores da fração molar do metano na alimentação de 0,20 e 0,80, sendo os resultados apresentados nas Figuras 55 e 56, respectivamente.



Figura 55. Seletividade em base de carbono para os principais produtos e coque obtidos na reação do metano a T = 973K, τ_W = 3411 g.h/m³ e Y_{A0} = 0,20.



Figura 56. Seletividade em base de carbono para os principais produtos e coque obtidos na reação do metano a T = 973K, τ_W = 3411 g.h/m³ e Y_{A0} = 0,80.

Constata-se, sem surpresa, que a evolução temporal da seletividade para os produtos leves ($C_1 + C_2$), benzeno, tolueno, naftaleno e o coque obtidos com valores de Y_{A0} de 0,20 e 0,80 seguem um comportamento semelhante àquele já identificado para a fração molar do metano na alimentação de 0,50 (Figura 45). Inicialmente, se obtém uma seletividade alta para o coque e baixa para os produtos desejados, principalmente o benzeno e naftaleno. À medida que o tempo de reação aumenta, a seletividade de coque formado diminue significativamente enquanto à dos produtos desejados aumenta, alcançado todos, valores constantes no estado estacionário, após o período de indução.

O efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a seletividade se torna mais claro quando se apresenta a seletividade dos principais produtos da reação, benzeno, naftaleno e coque, obtida no estado estacionário, em função de Y_{A0} , conforme expresso pela Figura 57. Nela se observa que com o aumento da fração molar de metano na alimentação de 0,20 a 0,80 ocorre uma elevação da seletividade para o coque, de 10 para 16% e naftaleno ao redor de 7 para 15% enquanto uma diminuição da seletividade para o benzeno é registrada no mesmo tempo, passando aproximadamente de 82 a 57 %. Segundo FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987), a adição de um gás diluente é capaz de minimizar a formação de coque em reações em fase gasosa. Os resultados obtidos neste trabalho parecem fortalecer esta afirmação.



Figura 57. Efeito da fração molar de metano na alimentação sobre a seletividade no estado estacionário, para a reação do metano a T = 973K, 1atm e τ_W = 3411 g.h/m³.

4.2.2.3. Razão Molar H₂/C₆H₆ Produzida

A quantificação do efeito da fração molar do metano de alimentação sobre a razão H_2/C_6H_6 produzida está registrado na Figura 58 onde perfis temporais da razão H_2/C_6H_6 , para valores de Y_{A0} de 0,20, 0,50 e 0,80, estão apresentados. Em todos os testes catalíticos realizados, para as diferentes frações de metano na alimentação estudadas, encontra-se valores da razão H_2/C_6H_6 pouco abaixo da razão estequiométrica, 9, após o período de indução.



Figura 58. Razão H_2/C_6H_6 em função do tempo para diferentes frações molares de metano na alimentação a T = 973K e τ_W = 3411 g.h/m³

Para uma melhor análise dos resultados experimentais obtidos, foi registrado o perfil da razão H₂/C₆H₆, obtida após período de indução, em função do Y_{A0}, conforme apresentado na Figura 59. Nela se identifica uma tendência de se obter valores da razão H₂/C₆H₆ levemente maiores à medida que se aumenta a fração molar de metano na alimentação. Este crescimento da razão molar H₂/C₆H₆ produzida, de aproximadamente 7 a 8 perto do valor estequiométrico 9, com aumento respectivo de Y_{A0} de 0,20 a 0,80, poderá ser atribuído possivelmente ao aumento da concentração de metano que promove reações de desidrogenação do metano para formar uma maior de quantidade de hidrogênio (CH₄ = C + 2H₂) com elevação do teor do coque (conforme registrado na Figura 57).



Figura 59. Razão H_2/C_6H_6 obtida no estado estacionário em função da fração molar de metano na alimentação a T = 973K e τ_W = 3410 g.h/m³.

4.2.3. Modelagem Cinética

4.2.3.1. Macrocinética ou Cinética Física

Os resultados obtidos para a fração de resistência externa em função do maior e

menor valor de $(-r_A)\rho_s/C_{AS}$ estão reproduzidos na Tabela 22.

	$(-r_A)\rho_s/C_{AS}$		
	Mínimo	Máximo	
f_e	0,000017	0,0022	
Conclusão	Resistência Externa desprezível	Resistência Externa desprezível	

Tabela 22. Valores mínimos e máximos obtidos para a fração de resistência externa.

Conclui-se, nesta primeira etapa de análise cinética, que não há resistência externa nas condições operacionais de uso do catalisador Ru-Mo/HZSM-5.

Na Tabela 23 estão registrados os valores obtidos para o critério de Weisz em função do maior e menor valor de $(-r_A)\rho_s/C_{AS}$.

	$(-r_A)\rho_s/C_{AS}$		
	Mínimo	Máximo	
Φ	0,003	0,01	
Conclusão	Regime químico	Regime químico	

Tabela 23. Valores e mínimos e máximos obtidos para o critério de Weisz.

Conclui-se, nesta segunda etapa de análise cinética, que não há resistência interna nas condições operacionais de uso do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 com sua respectiva granulométria.

Como conclusão final, ficou claro então que, nas condições de operação dos testes catalíticos e da granulometria das partículas de Ru-Mo/HZSM-5 usada, a ausência total de limitações difusionais, externa e interna, e os resultados obtidos nos ensaios catalíticos podem ser utilizados no desenvolvimento de uma cinética puramente química, sem falsificação pelos fenômenos de transporte de massa envolvidos.

4.2.3.2. Microcinética ou Cinética Química Intrínseca

A ausência de informações fundamentais associada a complexidade da reação de desidro-aromatização do metano e a contínua formação de coque, impossibilitou o desenvolvimento de um mecanismo mais elaborado que contemplasse a formação dos compostos intermediários e dos poliaromáticos.

O modelo cinético proposto por ILIUTA et al. (2003a) (seção 2.6.2.2) foi escolhido para ajustar os dados experimentais da taxa de formação de benzeno, considerando os valores das constantes de adsorção K_1 e K_3 aqueles previamente determinados por ILIUTA et al (2003a) e reproduzidos na Tabela 9 (seção 2.6.2.2). Assim, apenas o valor da constante cinética k_2 , equação 55, foi avaliada a partir dos testes catalíticos:

$$r_{2} = K_{1}k_{2} \frac{P_{CH_{4}} - \frac{1}{K_{P}} P_{C_{6}H_{6}}^{\frac{1}{6}} P_{H_{2}}^{\frac{3}{2}}}{1 + K_{1}P_{CH_{4}} + \frac{K_{3}}{K_{4}} P_{C_{6}H_{6}}^{\frac{1}{6}} P_{H_{2}}^{\frac{1}{2}}}$$
(22)

Os valores de K_4 e K_P foram determinados com base em dados termodinâmicos disponíveis na literatura, sendo os procedimentos de cálculo apresentados no Anexo 1. A dedução da equação (22) está apresentada no Anexo 2. Além disso, todas as suposições feitas por ILIUTA e seus colaboradores (2003a) foram consideradas como válidas nas condições experimentais da realização dos ensaios catalíticos:

- (i). Todos os sítios ativos sobre os quais ocorre a reação são idênticos;
- (ii). Todas as etapas elementares envolvem dependência de primeira ordem com respeito a todos os reagentes;
- (iii). Limitações da transferência de massa externa e interna desprezíveis (Tal suposição foi verificado, seção 4.2.3.1);
- (iv). Durante o estado estacionário, nenhuma perda irreversível da atividade dos sítios ocorre;
- (v). As taxas de reação das etapas elementares foram derivadas com base nas leis das ações de massa.

A Figura 60 apresenta os valores experimentais da conversão X_B , em função do tempo espacial, ajustados pela Equação 22 decorrente do modelo cinético adotado. Um

valor otimizado de k_2 de 3,8±0,9·10⁻³ mol/g.h.atm é encontrado, sendo ele 10 vezes menor que aquele encontrado por ILIUTA et al. (2003a), 0,025 mol/g.h.atm, diferença que pode se explicar pelos os maiores valores de conversão de metano em benzeno apresentados por estes autores, e ainda operando com tempos espaciais menores.

A qualidade do ajuste alcançado pode ser avaliado a partir da curva que representa a conversão calculada e a conversão experimental ilustrada na Figura 61. A incerteza associada à medida de k₂ representa um erro de 23,68% que pode ser atribuído a dificuldades na medida das baixas concentrações de benzeno e a não tão desprezível formação de naftaleno e coque durante o estado estacionário da reação.



Figura 60. Ajuste do Modelo Proposto para conversão do metano em benzeno em função do tempo de espacial sobre Ru-Mo/HZSM-5 a T = 973K, P = 1atm e Y_{A0} = 0,50.



Figura 61. Comparação dos valores da conversãodo metano calculados e daqueles medidos experimentalmente.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. Conclusões

A análise dos resultados obtidos com uso das diferentes técnicas de caracterização do suporte ZSM-5 e dos catalisadores 3%Mo/HZSM-5 e 0,5%Ru-3%Mo/HSZM-5 empregados na desidro-aromatização do metano em condições não oxidativas, DAM, conduziram as conclusões seguintes:

– As análises de Difração de Raios-X, de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e de Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciaram que apesar de submetido aos diversos tratamentos (impregnações precedidas por calcinação) a estrutura cristalina e a morfologia do suporte zeolítico ZSM-5 mantiveram-se inalteradas. Nenhuma perda apreciável da cristalinidade foi observada para Ru-Mo/HZSM-5 após 45 horas de reação, enaltecendo a sua estabilidade como catalisador para a DAM;

– As análises de Difração de Raios-X e Espectroscopia na Região do Infravermelho não revelaram o aparecimento de nenhum pico adicional após adição dos metais Rutênio e Molibdênio devido possivelmente ao baixo teor destes metais, seu alto grau de dispersão e/ou uma provável migração dos metais para o interior do sistema poroso da HZSM-5 durante o período de calcinação. Tais hipóteses se baseiam na diminuição da intensidade picos de baixo ângulo observada nas análises DRX, abaixo de $\theta = 10$, e no fato de que em geral, partículas menores que 3nm não podem ser detectadas por DRX;

 Os resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X para o catalisador Ru-Mo/HZSM-5 revelaram teores maiores de molibdênio e rutênio que aqueles realmente empregados durante a preparação; A análise de TGA sugeriu que a calcinação a 600°C (873K) pode ser usada para obter a forma ácida da zeólita ZSM-5 a partir do material comercialmente disponível;

A redução da área superficial do catalisador sintetizado neste trabalho após
 45 horas de reação foi desprezível, sugerindo que o coque formado durante este período
 da reação foi incapaz de bloquear os poros do catalisador, uma das principais causas de
 desativação de catalisadores suportados na DAM;

– Os resultados obtidos na análise elementar do catalisador após 45h de reação evidenciaram um aumento da quantidade de hidrogênio na composição do coque formado com o aumento do tempo de contato. Tal fato se atribuiu a maior formação de poliaromáticos através de diversas reações que ocorrem apenas sobre os sítios ácidos da zeólita e que, a principio, parecem ser favorecidas pelo aumento do tempo espacial;

O diâmetro médio das partículas determinados por granulometria a laser foi de 81,52µm.

Os resultados dos testes catalíticos de desidro-aromatização do metano sobre 0,5%Ru-3%Mo/HSZM-5 realizados em reator de leito fixo diferencial isotérmico, 973 K, isobárico, 1 atm, com tempos espaciais τ_W variando entre 2639 e 5629 g.h/m³ e frações molares de metano na alimentação Y_{A0} compreendidas entre 0,20 e 0,80, permitam efetuar as conclusões seguintes:

– O aumento do tempo espacial conduziu a um aumento da conversão total do metano (X_T) e da conversão do metano para benzeno (X_B) no estado estacionário. Valores máximos de X_T e X_B aproximadamente de 17 e 7%, respectivamente, foram encontrados, sendo da mesma ordem de grandeza aos dos relatados pela literatura. Por outro lado, como era esperado com base do principio de Lê Chatellier, à medida que a
fração de metano na composição de alimentação diminuiu, a fração do inerte crescendo, maior foi a conversão de metano em benzeno;

- Dentro da faixa de tempo espacial e da fração molar do metano na alimentação estudadas, os perfis da seletividade em base de carbono, para os principais produtos da reação e o coque, com o tempo, conservaram comportamentos semelhantes. Inicialmente se observa uma acentuada seletividade para o coque, devido à redução do óxido de molibdênio para formação dos carbetos e oxicarbetos responsáveis pela ativação da molécula do metano. Após o período de indução, durante o estado estacionário, a seletividade para o benzeno, naftaleno e coque obtidas das reações se mostraram influenciadas pelo tempo espacial e pela fração molar do metano na alimentação. Quanto maior foi o tempo espacial ou a fração molar de metano na alimentação, menor foi a seletividade para o benzeno e maior foi à do nafataleno e coque. Nestas condições, os valores máximos alcançados pela seletividade em benzeno, naftaleno e coque foram em cerca de 82, 18% e 19%, respectivamente. Vale ressaltar também que não foi evidenciado uma seletividade significante para as espécies C₂, nem um aumento dela com o tempo da reação, como tem sido relatado por alguns pesquisadores. Essa observação encontra uma possível explicação na quantidade dos sítios ácidos de Brönsted, que, mesmo após deposição de coque, é ainda suficiente para promover a ciclização e formação do benzeno a partir das espécies C2 com transformação quase completa delas.

– Razões molares de H₂/C₆H₆ produzidas foram cerca de 2 vezes maior que a estequiométrica para tempos espaciais iguais ou menores que 3016 g.h/m³, sugerindo o favorecimento da decomposição do metano nos sítios metálicos do catalisador pela reação: $CH_4 = C + 2H_2$. Valores em torno ao do estequiométrico foram registrados para

 τ_W acima de 3016 g.h/m³. Um crescimento leve da razão molar H₂/C₆H₆ produzida, de aproximadamente 7 a 8, com aumento da fração molar do metano na alimentação, para um tempo espacial de 3411 g.h/m³, foi observado também, tendo a sua provável interpretação no aumento da concentração de metano que promove reações de desidrogenação do metano para formar uma maior de quantidade de hidrogênio com elevação do teor do coque como foi evidenciado;

– Os dados experimentais de conversão do metano em benzeno foram ajustados de acordo com o modelo de ILIUTA et al. (2003b), utilizando-se as constantes de adsorção determinadas pelos esses autores. O valor otimizado para a constante cinética do modelo, k_2 , foi estimado a 3,8±0,9·10⁻³ mol/g.h.atm;

A incerteza associada à avaliação de k₂ representa um erro de cerca de 24% e
 pode ser atribuído a dificuldades relacionadas a medida das baixas concentrações de
 benzeno e a significativa formação de naftaleno e coque durante o estado estacionário da reação.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

O atual estágio de desenvolvimento da reação de desidro-aromatização do metano em condições não oxidativas, usando catalisadores zeolíticos a base de molibdênio e outros metais de transição, é animador, porém uma compreensão mais profunda em relação aos mecanismos da reação envolvidos é fundamental para uma avaliação da suas potencialidades. Somente o conhecimento dos modos pelos quais as cadeias carbônicas crescem até a formação de poliaromáticos indesejáveis, o mecanismo de ativação da molécula do metano sobre os metais de transição e apuração do papel dos sítios ácidos de Brönsted, possibilitará então o desenvolvimento de

catalisadores de alta estabilidade para os quais a formação de coque é limitada, sem efeito significativo sobre o desempenho da reação.

Dentre os principais estudos necessários para dar seqüência a este trabalho, pode-se sugerir:

– Desenvolvimento de cinéticas mais elaboradas capazes de contemplar a complexidade dos mecanismos envolvidos na reação de DAM, as reações de abstração de hidrogênio da molécula do metano, a formação dos intermediários de dois carbonos, a ciclização e o crescimento dos aromáticos até a formação de compostos orgânicos de alto peso molecular considerados como coque, podem ser investigadas com auxílio de ambientes computacionais adequados (por exemplo, emprego do software CHEMKIN);

 Estudos experimentais em reatores catalíticos com associação de membrana multifuncional a fim de avaliar o seu potencial para promover a reação em temperaturas menores e para a produção de hidrogênio de alta pureza;

Análise do efeito da adição de outros metais como promotores (Co, Mn, W),
 procurando alternativas ao uso de rutênio tendo em vista o seu alto custo;

– Avaliação do efeito do pré-tratamento, da quantidade de molibdênio utilizado na preparação dos catalisadores e de diversos tratamentos do suporte catalítico, como a silanação, desaluminação e o controle da densidade de sítios ácidos de Brönsted; parâmetros estes que permanecem com um papel ainda não totalmente esclarecido.

125

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AMIM, N.A.S.; KUSMIATY. **Dual Effects of Supported W Catalysis for Dehydroaromatization of Methane in the Absence of Oxygen.** Catalysis Letters, 102, 69-78, 2005.

AMIN, N. A. S. e PHENG, S. E. Methane Conversion to Higher Hydrocarbons over W/HZSM-5-based Catalyst in the Presence of Oxygen. Catalysis Communications, 7, 403-407, 2006.

ARAÚJO, A. S. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares. In: Escola de Catálise, 8., 2006, Aracaju.

ARAÚJO, A. S. Peneiras Moleculares Microporosas e Mesoporosas. Anais da Associação Brasileira de Química, 48, 130-137, 1999.

ARMOR, J. N. **Do You Really Have a Better Catalyst?** Applied Catalysis Letters A: General, 282, 1-4, 2005.

ASHLEY, S. Na Estrada dos Carros a Hidrogênio. Scientific American, 35, abril, 2005. Capturado em 2 de fevereiro de 2006, em <u>http://www2.uol.com.br/sciam/conteudo/materia/materia 68.html.</u>

ATKINS, P.W. Físico-química. Volume 1, 6°Edição, LTC – livros técnicos e científicos editora, 1999.

BAI, J.; LIU, S.; XIE, S.; XU, L.; LIN, L. Comparison of 6Mo/MCM-22 e 6Mo/ZSM-5 in the MDA Process. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 82, N° 2, 279-286, 2004.

BAI, J.; LIU, S.; XIE, S.; XU, L.; LIN, L. Shape Selectivity in Methane Dehydroaromatization over Mo/MCM-22 Catalysts during a Lifetime Experiment. Catalysis Letters, 90, 123-130, 2003.

BAO, X.; WANG, H.; SU, L.; ZHUANG, J.; TAN, D.; XU, Y. **Post-steam-treatment** of Mo/HZSM-5 Catalysts: An alternative and Effective Approach for Enhancing Their Catalytic Performance of Methane Dehydroaromatization. Journal of Physics Chemistry B, 107, 12964-12972, 2003a.

BAO, X.; SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J.; WANG, H.; LI, Y.; SHEN, W.; XU, Y. 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, 91, 3-4, 155-167, 2003b.

BAO, X.; MA, D.; LU, Y.; SU, L.; XU, Z.; TIAN, Z.; XU, Y.; LIN, L.; **Remarkable Improvement on the Methane Aromatization Reaction: A Highly Selective and Coking-Resistant Catalyst.** Journal of Physics Chemistry B, 106, 8524-8530, 2002. BAO, X.; SHU, Y.; MA, D.; LIU, X.; HAN, X.; XU, Y. An MAS NMR Study on the **Mo-modifeid Phosphoric Rare Earth (HZRP-1) Penta-Sil Zeolite Catalyst.** Journal of Physics Chemistry B, 104, 8245-8249, 2000a.

BAO, X.; SHU, Y.; MA, D.; XU, L.; XU, Y. Methane Dehydro-aromatization over **Mo/HMCM-22 Catalyst: a Highly Selective Catalyst for Formation of Benzene.** Catalysis Letters, 70, 67-73, 2000b.

BARTHOLOMEW, C. Mechanisms of Catalyst Deactivation. Applied Catalysis Letters A: General, 212, 17-60, 2001.

BIRD, R. B.; STEQUART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley, 1960.

BRADFORD, M. C. J.; TE, M.; KONDURU, M.; FUENTES, D. CH₄-C₂H₆-CO₂ Conversion to Aromatics over Mo/SiO2/H-ZSM-5. Applied Catalysis A: General, 266, 55-66, 2004.

BOUCHY, C.; SCHMIDT, I.; ANDERSON, J. R.; JACOBSEN, C. J. H.; DEROUANE, E. G.; HAMID, S. B. D.-A. Metastable fcc α-MoC_{1-x} Supported on HZSM-5: Preparation and Catalytic Performance for the Non-oxidative Conversion of Methane to Aromatic Compounds. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 163, 283 – 296, 2000.

BURNS, S.; HARGREAVES, J. S. J.; PAL. P.; PARIJA, S. The Effect of Dopants on the Activity of MoO₃/ZSM-5 Catalysts for the Dehydroaromatisation of Methane. Catalysis Today, 114, 383-387, 2006.

CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. 1ºEdição. Livros Técnicos e Científicos Editora. Rio de Janeiro, 1979.

CHEN, L.; LIN, L.; XU, Z.; ZHANG, T.; LI, X. Promotional Effect of Pt on Nonoxidative Methane Transformation over Mo-HZSM-5 Catalyst. Catalysis Letters, 39, 169-172, 1996.

CHEN, L.; LIN, L.; XU, Z.; LI, X.; ZHANG, T. Dehydro-Oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst. Journal of Catalysis, 157, 190-200, 1995.

CHIANG, C.-M.; WENTZLAFF, T. H.; BENT, B. E. Iodomethane Decomposition on Copper(110): Surface Reactions of C₁ Fragments, Jounal of Physics Chemistry, 196, 1836 - 1848, 1992.

CHU, W.; QIU, F. Remarkable Promotion of Benzene Formation with Ethane Addition. Topics in Catalysis, 22, 131-134, 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development form the Earliest Days to Present Time. Chemical Reviews, 103, 663-701, 2003.

DEAN, A. M. Detailed Kinetic Modeling of Autocatlysis In Methane Pyrolysis. Journal of Physical Chemistry, 94, 1432-1439, 1990.

FEJES, P.; KIRICS, I.; HANNUS, I.; KISS, A.; SCHOBEL, G. A Novel Method for the Dealumination of Zeolites. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 14, 4, 481-488, 1980.

FERREIRA, R.L.P.; BOMTEMPO, J.V.; ALMEIDA, E.L.F. Estudo das Inovações Tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea, 1° Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FROMENT, G.F. e BISCHOFF, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, 2nd, John Wiley and Sons, New York, 1990.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 3°Edição, LTC – Livros técnicos e Científicos Editora, 2002.

GRANDJEAN, P.A.; SHU, J.; GARNIER, O. Membrane-Assisted Two-Step Process for Methane Conversion into Hydrogen and Higher Hydrocarbons. Industrial Engineering Chemical Research, 36, 553-558, 1997.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise, 1º Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

GUISNET, M.; MAGNOUX, P. **Organic Chemistry of Coke Formation**. Applied Catalysis Letters A: General, 212, 83-96, 2001.

HA, V. T. T.; TIEP, L. V.; MERIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. Aromatization of Methane over Zeolite Supported Molybdenum: Active Sites and Reaction Mechanism. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 181, 283-290, 2002.

HAGEN, J. Industrial Catalysis: a Practical Approach. 1st Edition, Weinhem, Wiley-VCH, 1999.

HAMID, S. B. D.-A.; ANDERSON, J. R.; SCHIMIDT, I.; BOUCHY, C.; JACOBSEN, C. J. H.; 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, 63, 461 – 469, 2000.

HASSAN, A.; SAYARI, A. Highly Active, Selective and Stable Mo/Ru-HZSM-5 Catalysts for Oxygen-Free Methane Aromatization. Applied Catalysis A: General, 297, 156-164, 2006.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. Energia e Meio Ambiente. 3º Edição, Pioneira Thomson Learning, 2002.

HO, S. – C.; CHOU, T. – C. The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra. Industrial, Engineering Chemical Research, 34, 2279 - 2285, 1995.

HONDA, K.; CHEN, X.; ZHANG, Z.G. Identification of the Coke Accumulation and Deactivation Sites of Mo₂C/HZSM-5 Catalysts in CH₄ Dehydroaromatization. Catalysis Communications, 5, 557-561, 2004.

ICHIKAWA, M.; MA, H.;KOJIMA, R.; KIKUCHI, S.; BAI, J. Promotion Effects of Pt and Rh on the Catalytic Performances of Mo/HZSM-5 and Mo/HMCM-22 in Selectivive Methane-to-benzene Reaction. Catalysis Letters, 110, 1-2,15-21, 2006.

ICHIKAWA, M.; MA, H.; KOJIMA, R.; KIKUCHI, S. Effective Coke Removal in Methane to Benzene (MTB) Reaction on Mo/HZSM-5 Catalyst by H₂ and H₂O Co-addition to Methane. Catalysis letters, 104, 63-66, 2005.

ICHIKAWA, M.; MA, H.; KOJIMA, R.; OHNISHI, R. Efficient Regeneration of **Mo/HZSM-5 Catalyst by Using Air with NO in Methane Dehydro-aromatizatiom Reaction.** Applied Catalysis A: General, 275, 183-187, 2004.

ICHIKAWA, M.; LIU, S.; OHNISHI, R. Promotional Role of Water Added to Methane Feed on Catalytic Performance in the Methane Dehydroaromatization Reaction on Mo/HZSM-5 Catalyst. Journal of Catalysis, 220, 57-65, 2003a.

ICHIKAWA, M.; MA, H.; OHNISHI, R. Highly Stable Performance of Methane Dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 Catalyst with a small Amount of H₂ Addition into Methane Feed. Catalysis Letters, 89, 143-146, 2003b.

ICHIKAWA, M. e OHNISHI, R. Effect of CO₂/CO Addition in Dehydroaromatization of Methane on Zeolite-supported Mo and Re Catalysis towards Hydrogen, Benzene and Naphthalene. Catalysis Surveys form Japan, 5(2), 103-110, 2002.

ICHIKAWA, M. e OHNISHI, R.; WANG, L. Selective Dehydroaromatization of Methane toward Benzene on Re/HZSM-5 Catalysts and Effects of CO/CO₂ Addition. Journal of Catalysis, 190, 276-283, 2000.

ICHIKAWA, M.; LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R. Bifuntional 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, 181, 175-188, 1999a.

ICHIKAWA, M.; LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R.; DONG, Q. Catalytic Dehydrocondesation of Methane with CO and CO₂ toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5. Journal of Catalysis, 182, 92-103, 1999b.

ICHIKAWA, M.; LIU, S.; DONG, Q.; OHNISHI, R. Remarkable Non-oxidative Conversion of Methane to Naphthalene and Benzene on Co ad Fe Modified Mo/HZSM-5 Catalysts. Chemical Communications, 1455, 1997. IGLESIA, E.; NUTT, M. N.; LIU, Z. The Effects of CO₂, CO, and H₂ Co-Reactants on Methane Reactions Catalyzed by Mo/HZSM-5. Catalysis Letters, 81, 271 – 279, 2002a.

IGLESIA, E.; MEITZNER, G.D.; DING, W. The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5. Journal of Catalysis, 206, 14-22. 2002b.

IGLESIA, E.; BORRY, R. W.; LI, L. Design and Optimization of Catalysts and Membrane Reactors for the Non-oxidative Conversion of Methane. Chemical Engineering Science, 57, 4595-4604, 2002c.

IGLESIA, E.; DING, W.; LI, S.; MEITZNER, D. Methane Conversion to Aromatics on Mo/HZSM-5: Structure of Molybdenum Species in Working Catalysts. Journal of Physical Chemistry, 105, 506-513, 2001a.

IGLESIA, E.; BORRY, R. W.; LI, L. Reaction-transport Simulations of Non-Oxidative Methane Conversion with Continuous Hydrogen removal – Homogeneous-Heterogeneous Reaction Pathway. Chemical Engineering Science, 56, 1869-1881, 2001b.

IGLESIA, E; BORRY III, R.W.; KIM, Y.H.; HUFFSMITH, A.; REIMER, J.A. Structure And Density Of Mo And Acid Sites In Mo-Exchanged HZSM-5 Catalyst For Nonoxidative Methane Aromatization. Journal of Physical Chemistry, 103, 5787-5796, 1999.

IGLESIA, E., BARTON, D.G., BISCARDI, J.A., GINES, M.J.L., SOLED, S.L. **Bifunctional Pathways in Catalysis by Solid Acids and Bases.** Catalysis Today 38 (3), 339–360, 1997.

ILUITA, M.C.; ILUITA, I.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. Kinetics of Methane Nonoxidative Aromatization ober Ru-Mo/HZSM-5 Catalyst. Industrial and Engineering Chemistry Research, 42, 3203-3209, 2003a.

ILIUTA, M. C.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. Methane Nonoxidative Aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 at Temperatures up to 973K in a Palladium-Silver/Stainless Steel Membrane Reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research, 42, 323-330, 2003b.

ILIUTA, M.C.; LARACHI, F.; OUDGHIRI-HASSANI, H.; GRANDJEAN, B. P. A.; McBREEN, P. H. **Ru-Mo/HZSM-5 Catalyzed Methane Aromatization in Membrane Reactors.** Catalysis Letters, 84, 183-192. 2002a.

ILIUTA, M.C.; ILUITA, I.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. Methane Nonoxidative Aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 in a Menbrane Catalytic Reactor. Ind. Eng. Chem. Res, 41, 2371-2378. 2002b. JIANG, H.; WANG, L.; CUI, W.; 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, 57, 95-102. 1999.

KOJIMA, R.; KIKUCHI, S.; ICHIKAWA, M. Effects of Rhodium Addition to Mo/HZSM-5 Catalysts for Methane Dehydroaromatization. Chemistry Letters, 33, 1166-1167, 2004.

KROSCHWITZ, F.I.; HOWE-GRANT, M. Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, New York, John Wiley and Sons, 1998.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, 2° Edição, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 2000.

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN; B. Structure and acidity of Mo/HZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. Microporous and Mesoporous Materials, 88, 244-253, 2006.

LI, S.; ZHANG, C.; KAN, Q.; WANG, D.; WU, T.; WU, T.; 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, 199-206, 1999.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoCx Species Formed form MoOx Associated and Non-associated with Bronsted Acid Sites. Applied Catalysis A: General, 295, 79-88, 2005.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane Dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 Catalysts in the Absence of Oxygen: Effects of Silanation in HZSM-5 Zeolite. Catalysis Today, 93-95, 65-73. 2004.

LIU, B.; YANG, Y.; SAYARI, A. Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Ga-promoted Mo/HZSM-5-based catalysts. Applied Catalysis A: General, 214, 91-102, 2001.

LIU, W.; XU, Y.; WONG, S.-T.; WANG, L.; QIU, J.; 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 ²⁷ A1 and ²⁹Si MAS NMR. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 120, 257-265, 1997.

LU, Y.; XU, Z.; TIAN, Z.; ZHANG, T.; LIN, L. Methane aromatization in the absence of an added oxidant and brench scale reaction test. Catalysis Letters, 62, 215-220, 1999.

LUNSFORD, J. H. Catalytic Conversion of Methane to more Useful Chemicals and Fuels: a Challenge for the 21st century. Catalysis Today, 63, 165-174, 2000.

MA, D.; WANG, D.; SU, L.; SHU, Y.; XU, Y.; BAO, X. Carbonaceous Deposition on **Mo/HMCM-22 Catalysts for Methane Aromatization : A TP Technique Investigation.** Journal of Catalysis, 208, 260-269, 2002.

MA, D., SHU, Y., CHENG, M., XU, Y., BAO, X. On the induction Period of Methane Aromatization over Mo-based Catalysts. Journal of Catalysis 194 (1), 105–114, 2000.

MALINOWSKI, A.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. CVD Synthsis in Static Mode of Mo/HZSM-5 Catalyst for the Methane Dehydroaromatization Reaction to Benzene. Catalysis Letters, 96, 141 – 146, 2004.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel Análise Química Quantitativa, 6° Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2002.

MERIAUDEAU, P. HA, V. T. T.; TIEP, L. V. Methane Aromatization over **Mo/HZSM-5: on the Reaction Pathway.** Catalysis Letters, 64, 49-51, 2000.

MÉRIAUDEAU, P.; TIEP, L. V.; HA, V. T T.; NACCACHE, C.; SZABO, G. Aromatization of Methane over Mo/HZSM-5 catalyst: on the Possible Reaction Intermediates. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 144, 469 – 471, 1999.

NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 – 45 cm⁻¹), 1° Edição, Academic Press Inc., San Diego, 1971.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. 5th. New York: McGraw-Hill, 2001.

QI, S.; YANG, B. Methane Aromatization using Mo-based Catalysts Prepared by Microwave Heating. Catalysis Today, 98, 639-645, 2004.

RÉVÉSZ, K.; SOLYMOSI, F. **Thermal Stability of the Methyl Group Adsorbed on the Palladium(100) Surface**, Journal of the American Chemical Society, 113, 9145 – 9147, 1992.

RIVAL, O.; GRANDJEAN, B. P. A. GUY, C.; SAYARI, A.; LARACHI, F. Oxygenfree Methane Aromatization in a Catalytic Membrane Reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 2212-2220, 2001.

SARIOGLAN, A.; ERDEM-SENATALAR, A.; SAVASÇI, O. T.; TAÂRIT, Y. B. The Effect of CaC₂ on the Activity of MFI-supported Molibdenum Catalysts for the Aromatization of Methane. Journal of Catalysis, 228, 114-120, 2004.

SATTERFIELD, C. N. Mass Transfer Heterogeneous Catalysis. Malabar (Florida): Robert E. Krieger Publishing 1970.

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. Chemical Reviews, 95, 477-510, 1995.

SHU, Y.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Improved Methane Dehydrocondensation Reaction on HMCM-22 and HZSM-5 Supported Rhenium and Molybdenum Catalysts. Applied catalysis A: General, 252, 315-329, 2003.

SHU, Y.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Pressurized Dehydrocondensation of Methane toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 Catalyst: Optimization of Reaction Parameters and Promotion by CO₂ addition. Journal of Catalysis, 206, 134-142, 2002.

SHU, J.; ADNOT, A.; GRANDJEAN, B. P. A. **Bifunctional Behavior of Mo/HZSM-5 Catalysts in Methane Aromatization.** Industrial Engineering Chemical Research, 38, 3860-3867, 1999.

SHU, Y.; XU, Y.; WONG, S.-T.; WANG, L.; GUO, X. Promotional effect of Ru on the Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of oxygen over Mo/HZSM-5 catalysts. Journal of Catalysis, 170, 11-19, 1997.

SU, L.; XU, Y.; BAO, X. Study on bifunctionality of Mo/HZSM-5 Catalysts for Methane Dehydro-Aromatization under Non-oxidative Condition. Journal of Gas Natural Chemistry, 11, 18-27, 2002.

SILVA, A. O. S. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.

SILY, P. D.; NORONHA, F. B. PASSOS, F. B. Methane Direct Conversion on Mo/ZSM-5 Catalysts Modified by Pd and Ru. Journal of Natural Gas Chemistry, 15, 82-86, 2006.

SKUTIL, K. TANIEWSKI, M. Some Technological Aspects of Methane Aromatization (direct and via oxidative coupling). Fuel Processing Technology, 87, 511-521, 2006.

SOLYMOSI, F.; BUGYI, L.; OSZKÓ, A.; HORVÁTH, I. Generation and Reactions of CH₂ and C₂H₅ Species on Mo₂C/Mo(111) Surface. Journal of Catalysis, 185, 160-169, 1999b.

SOLYMOSI, F.; BUGYI, L.; OSZKÓ, A. Formation and Reactions of CH₃ species over Mo₂C/Mo(111) Surface. Catalysis Letters, 57, 103-107, 1999.

SOLYMOSI, F.; CSERENYI, J.; SZÖKE, S.; BÁNSÁGI, T.; OSZKÓ, A. Aromatization of Methane over Supported and Unsupported Mo-Based Catalysts. Journal of Catalysis, 165, 150-161,1997.

SOLYMOSI, F.; SZÖKE, A. Selective Oxidation of Methane to Benzene over K₂MoO₄/ZSM-5. Applied Catalysis A: General, 142, 361-374,1996a.

SOLYMOSI, F.; CSERENYI, J.; SZÖKE, S.; BÁNSÁGI, T.; OSZKÓ, A. Conversion of methane to benzene over Mo₂C and Mo₂C/ZSM-5 catalysts. Catalysis. Letters, 39, 157-161, 1996b.

TAN, P. L.; AU, C. T.; LAI, S. Y. Methane Dehydrogenation and Aromatization over 4 wt% Mn/HZSM-5 in the absence of an oxidant. Catalysis Letters, 112, 239 – 245, 2006.

TAN, P. L.; AU, C. T.; LAI, S. Y.; LEUNG, Y. L. The Effect of Calcination Temperature on the Catalytic Performance of 2wt.% Mo/HZSM-5 in Methane Aromatization. Applied Catalysis A: General, 228, 115-125, 2002.

TAN, P.; XU, Z.; ZHANG, T.; CHEN, L.; LIN, L. Aromatization of Methane over **Different Mo-supported catalysts in the Absence of Oxygen.** Reaction Kinetics Catalysis Letters, 61, 391, 1997.

TIAN, Z.; XU, Y.; LIN, L. Multi-Scale phenomena in Heterogeneous Catalytic Process – Impact of Chemical Phenomena under the Micro-scale level on Catalyst Development and design. Chemical Engineering Science, 59, 1745-1753, 2004.

TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B.; VON BALLMOOS, R. Collection of Simulated **XRD Powder Patterns for Zeolites**, 4° Ed., New York: Elsevier, 2001.

TONG, Y.; LUNSFORD, J. H. Mechanistic and Kinetic Studies of the Reactions of Gas-phase Methyl Radicals with Metal Oxides, Journal of the American Chemical Society, 113, 4741 – 4746, 1991.

WALD, M.L. Hidrogênio em Jogo, Scientific American Brasil, junho de 2004, pág. 72-79.

WANG, H., LIU, Z.; SHEN, J.; LIU, H.; ZHANG, J. **High-throughput Screening of HZSM-5 Supported Metal-oxides Catalysts for the Coupling of Methane with CO to Benzene and Naphthalene.** Catalysis Communications, 6, 343-346, 2005.

WANG, D. Y.; KAN, Q. B.; XU, N.; WU, P.; WU, T. U. Study on Methane Aromatization over MoO₃/HMCM-49 catalyst. Catalysis Today, 93-95, 75-80, 2004.

WANG, D.; LUNSFORD, J. H.; ROSYNECK, M. P. Characterization of a Mo/ZSM-5 Catalyst for the Conversion of Methane to Benzene. Journal of Catalysis, 169, 347-358, 1997a.

WANG, L.; XU, Y.; WONG, S.-T.; CUI, W.; GUO, X. Activity and Stability Enhancement of Mo/HZSM-5-based Catalysts for Methane Non-oxidative Transformation to Aromatics and C₂ Hydrocarbons: Effect of Additives and Pretreatment Conditions. Applied Catalalysis A: General, 152, 173-182. 1997b.

WANG, H. e FRENKLACH, M. Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames. Combustion and Flame, 111, 173-221, 1997c. WANG, L.; HUANG, J.; TAO., L.; XU, Y.; XIE., M.; XU., G. Dehydrogenation and Aromatization of Methane under Nonoxidative Conditions. Catalysis letters, 21, 35-41, (1993).

WECKHUYSEN, B. M.; WANG, D.; ROSYNEK, M. P.; LUNSFORD, J. H. Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal ion ZSM-5 Zeolites. Journal of Catalysis, 175, 338-346, 1998a.

WECKHUYSEN, B.M.; ROSYNEK, M. P.; LUNSFORD, J. H. Characterization of Surface Carbon Formed during the Conversion of Methane to Benzene over Mo/HZSM-5 Catalysts. Catalysis Letters, 52, 31-36, 1998b.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. Solid State Ionics, 131, 175-188, 2000.

WU, P.; KAN, Q.; WANG, X.; WANG, D.; XING, H.; YANG, P.; WU, T. Acidity and Catalytic Properties for Methane Conversion of Mo/HZSM-5 Catalyst Modified by Reacting with Organometallic Complex. Applied Catalalysis A: General, 282, 39-44, 2005.

ZENG, J.-L.; XIONG, Z.-T.; ZHANG, H.-B.; LIN, G.-D.; TSAI, K.R. Nonoxidative Dehydrogenation and Aromatization of Methane over W/HZSM-5-Based Catalysts. Catalysis Letters, 53, 119–124, 1998.

ZESHAN, H.; YONGAG, S.; CHUANGHI, L.; SONGYANG, C.; JINXIU, D.; XEUDONG, L.; SHAOYI, P. Modification of HZSM-5 by Metal Surfactant for Aromatization. Microporous and Mesoporous Materials, 25, 201-206, 1998.

ZHANG, Z.-G.; HONDA, K.; YOSHIDA, T.; Methane Dehydroaromatization over **Mo/HZSM-5 in Periodic CH₄-H₂ Switching Operation Mode.** Catalysis Communications, 21-26, 2003.

ZHANG, Y.-P.; WANG, D.-J.; FEI, J.-H.; ZHENG, X.M. Methane Aromatization under O₂-free Conditions on zinc modified Mo/HZSM-5 catalyst. Reaction Kinetics Catalysis Letters, 74, 151-161, 2001.

ZHANG, W.; SIMIRNIOTIS, P.G. On the Exceptional Time-on-stream Stability of HZSM-12 Zeolite: Relation between Zeolite Pore Structure and Activity. Catalysis Letters, 60, 223-228, 1999a.

ZHANG, W.; MA, D.; HAN, X.; LIU, X.; BAO, X.; GUO, X.; WANG, X. Methane Dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 in the Absence of Oxygen: A Multinuclear Solid-State Study of the Interaction between Supported Mo Species and HZSM-5 Zeolite with Different Crystal Sizes. Journal of Catalysis, 188, 393-402, 1999b.

ZHANG, C.-L.; SHUANG, L.; YUAN, Y.; ZHANG, W.-X.; WU, T.-H.; LIN, L.W. Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen over Mo-based Catalysts Supported on Different Types of Zeolites. Catalysis Letters, 56, 207-213, 1998.

ZHOU, X. L.; SOLYMOSI, F.; BLASS, P. M.; CANNON, K. C.; WHITE, J.M. Interactions of Methyl Halides (Cl, Br and I) with Ag(111), Surface Science, 219, 294-316, 1989.

XIE, Y.; WANG, B.; WANG, L.; BAI, J. Resonance-enhanced 2-photon Ionization Studies of Induction Period of Methane Dehydro-Aromatization over Mo/HZSM-5. Reactions and Kinetics Catalysis Letters, 83, 1, 99-103, 2004.

XU, Y.; BAO, X.; LIN, L. Direct Conversion of Methane under Nonoxidative Conditions. Journal of Catalysis, 216, 386-395, 2003.

XU, Y.; LIN, L. Recent Advances in Methane Dehydro-aromatization over Transition Metal Ion-modified Zeolite Catalysts under Non-oxidative Conditions. Applied Catalysis A: General, 188, 53-67, 1999.

XU, Y.; SHU, Y.; LIU, S.; WANG, L. XIE, M.; GUO, X. Interaction between Ammonium Heptamolybdate and NH₄ZSM-5 Zeolite: the Location of Mo Species and the Acidity of Mo/HZSM-5. Catalysis Letters, 30, 135, 1995.

ANEXOS

ANEXO 1. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Kp E Kp4 E DA CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO

Partindo-se da reação de desidro-aromatização do metano representada sob a forma da equação (A-1.1), tomando o metano como base para efetuar os balanços de massa, a conversão de equilíbrio pode ser calculada segundo abordagem apresentada por FOGLER (2002).

$$CH_4 \xrightarrow{Cat.} \frac{1}{6}C_6H_6 + \frac{3}{2}H_2$$
 (A-1.1)

A constante de equilíbrio da reação é definida pela equação (A-1.2) (FOGLER, 2002).

$$K = \frac{a_{C_6H_6}^{1/6} a_{H_2}^{3/2}}{a_{CH_4}}$$
(A-1.2)

Na equação (A-1.2), a_i é a atividade da espécie i, a qual é definida pela equação (A-1.3). Uma vez que as atividades são grandezas adimensionais, a constante de equilíbrio também é adimensional (ATKINS, 1999).

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \tag{A-1.3}$$

Sendo, f_i a fugacidade da espécie i e f_i^{o} a fugacidade da mesma espécie no estado padrão. Para gases, o estado padrão é 1 atm. Em termos de coeficiente de atividade, tem-se:

$$\mathbf{a}_{i} = \gamma_{i} \mathbf{P}_{i} \tag{A-1.4}$$

Substituindo (A-1.4) na definição termodinâmica rigorosa (A-1.2):

$$K = \frac{\gamma_{C_6H_6}^{1/6} \gamma_{H_2}^{3/2}}{\gamma_{CH_4}} \frac{P_{C_6H_6}^{1/6} P_{H_2}^{3/2}}{P_{CH_4}} = K_{\gamma} K_{P}$$
(A-1.5)

Uma vez que $\delta = \frac{1}{6} + \frac{3}{2} - 1 = \frac{2}{3}$, K_{γ} tem unidades de pressão^{-2/3} e K_P de

pressão^{2/3} de forma que K continue adimensional. Para situações onde os gases possam ser considerações ideais, $K_{\gamma} = 1,0$ (FOGLER, 2002).

A pressão parcial de metano, benzeno e hidrogênio são expressas em função da conversão de equilíbrio, X_{Be} , pelas equações (A-1.6) a (A-1.8).

$$P_{CH_{4}} = \frac{P_{CH_{4},0} (1 - X_{eb})}{(1 + \varepsilon_{A} X_{eb})}$$
(A-1.6)

$$P_{C_{6}H_{6}} = \frac{P_{CH_{4},0} \left(\Theta_{C_{6}H_{6}} + \frac{1}{6}X_{eb}\right)}{\left(1 + \varepsilon_{A}X_{eb}\right)}$$
(A-1.7)

$$P_{H_{2}} = \frac{P_{CH_{4},0} \left(\Theta_{H_{2}} + \frac{3}{2}X_{eb}\right)}{\left(1 + \varepsilon_{A}X_{eb}\right)}$$
(A-1.8)

Substituindo as equações (A-1.6) a (A-1.8) em(A-1.5):

$$Kp = \frac{P_{CH_4,0}^{2/3} \left(\Theta_{C_6H_6} + \frac{1}{6}X_{eb}\right)^{1/6} \left(\Theta_{H_2} + \frac{3}{2}X_{eb}\right)^{3/2}}{\left(1 + \varepsilon_A X_{eb}\right)^{2/3} \left(1 - X_{eb}\right)}$$
(A-1.9)

A dependência de K em relação a variação da temperatura é dada pela equação (A-1.10) (FOGLER, 2002).

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)$$
(A-1.10)

Sendo, $\Delta G(T)$, a energia livre de Gibbs para a reação (A-1.1) na temperatura T.

A variação da Energia Livre de Gibbs com a temperatura pode ser calculada a partir da expressão (A-1.11).

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \qquad (A-1.11)$$

A entalpia e a entropia da reação na temperatura T são calculadas a partir das equações (A-1.12) e (A-1.13) com relação a dados termodinâmicos disponíveis na literatura na temperatura de referencia T_R (FOGLER, 2002; CASTELLAN, 1979).

$$\Delta H(T) = \Delta H_R^0 + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT \qquad (A-1.12)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{R}^{0} + \int_{T_{R}}^{T} \frac{\Delta C_{P}}{T} dT \qquad (A-1.13)$$

Sendo, $\Delta H_R^0 e \Delta S_R^0$, a entalpia padrão e a entropia padrão da reação, respectivamente, ambas calculadas na temperatura de referência a partir de dados de entalpia e entropia padrão de formação (T_R=298K), segundo as equações (A-1.14) e (A-1.15).

$$\Delta H_{R}^{0} = \frac{1}{6} H_{C_{6}H_{6},f}^{0} + \frac{3}{2} H_{H_{2},f}^{0} - H_{CH_{4},f}^{0}$$
(A-1.14)

$$\Delta S^{0}_{R} = \frac{1}{6} S^{0}_{C_{6}H_{6},f} + \frac{3}{2} S^{0}_{H_{2},f} - S^{0}_{CH_{4},f}$$
 (A-1.15)

Dados de entalpia e entropia padrão de formação dos componentes da reação são encontrados no POLING et al. (2001) e estão reproduzidos na Tabela A-1.1.

(.	FOLING et al., 2	001).
Componente	H_{f}^{0}	S_{f}^{0}
	$(J \cdot mol^{-1})$	$\left(\mathbf{J}\cdot\mathbf{mol}^{-1}\mathbf{K}^{-1}\right)$
Metano	-74.810	186,26
Eteno	52.260	219,56
Benzeno	82.930	269,31
Hidrogênio	0	130,684

 Tabela A-1.1. Dados termodinâmicos para cada componente da reação na temperatura de 298K

 (POLING et al., 2001).

Usando os dados acima se obtêm $Kp = 2,09 \times 10^{-13} a 298K$.

Nas equações (A-1.12) e (A-1.13), ΔC_p é a variação total do calor específico da reação por mol de metano reagido, conforme equação (A-1.16). Dados de calor

específico dos componentes envolvidos são facilmente encontrados na literatura como funções polinomiais de T, conforme a equação (A-1.17), sendo os valores das constantes A_0 , A_1 , A_2 , A_3 e A_4 , apresentados por POLING et al. (2001) e listados na Tabela A-1.2,

$$\Delta C_{\rm P} = \frac{1}{6} C_{\rm P,C_6H_6} + \frac{3}{2} C_{\rm P,H_2} - C_{\rm P,CH_4}$$
(A-1.16)

$$C_{P}/R = A_{0} + A_{1}T + A_{2}T^{2} + A_{3}T^{3} + A_{4}T^{4}$$
 (A-1.17)

 Tabela A-1.2. Dados de calor específico de cada componente da reação válidos para temperaturas entre 50 e 1000K (POLING et al., 2001).

Componente	\mathbf{A}_{0}	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^5$	$A_3 \times 10^8$	$A_4 \times 10^{11}$
Metano	4,568	-8,975	3,631	-3,407	1,091
Eteno	4,221	-8,800	5,795	-6,729	2,511
Benzeno	3,551	-6,184	14,365	-19,807	8,234
Hidrogênio	2,883	3,681	-0,772	0,692	-0,213

Assim, para se obter a curva de conversão de equilíbrio em função da temperatura, basta resolver a equação (A-1.18) usando qualquer método de interação como o de Newton-Raphson, por exemplo, para cada temperatura T.

$$f(X_{A,E}) = \left(\Theta_{C_{6}H_{6}} + \frac{1}{6}X_{A,E}\right)^{1/6} \left(\Theta_{H_{2}} + \frac{3}{2}X_{A,E}\right)^{3/2} - \frac{\left(1 + \varepsilon_{A}X_{A,E}\right)^{2/3}\left(1 - X_{A,E}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)}{P_{CH_{4},0}^{2/3}} = 0 \text{ (A-1.18)}$$

Empregando-se o ambiente SCILAB para a computação científica é possível determinar a raiz da equação (A-1.18) em função da temperatura. Considerando que os dados de capacidade calorífica são validos apenas para 50 – 1000K (Tabela A-1.2) e que conversões significativas da reação de desidro-aromatização são alcançadas para temperaturas maiores que 873K, os cálculos foram realizados no intervalo entre 873K e 993K e os resultados reproduzidos na Tabela A-1.3.

Temperatura da Reação (K)	Conversão de Metano em Benzeno no Equilíbrio (-)
873	0,05113
883	0,05599
893	0,06118
903	0,06671
913	0,07260
923	0,07885
933	0,08547
943	0,09247
953	0,09987
963	0,10766
973	0,11585
983	0,12444
993	0,13345

Tabela A-1.3. Valores da conversão de Metano em Benzeno no estado de equilíbrio calculados a partir da equação (A-1.18) para temperaturas entre 873 e 993K.

CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K₄. Considerando a reação (21), seção 2.6.2.2, do modelo proposto por ILIUTA et al (2003b):

$$\frac{1}{2}C_2H_4 \longleftrightarrow \frac{1}{6}C_6H_6 + \frac{1}{2}H_2$$
 (A-1.19)

Os valores de K₄ em função da temperatura podem ser obtidos a partir de dados termodinâmicos:

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_4(T)}{RT}\right)$$
(A-1.20)

Sendo, $\Delta G_4(T)$, a energia livre de Gibbs para a reação (A-1.19) na temperatura

T. A variação da Energia Livre de Gibbs com a temperatura pode ser calculada a partir da expressão:

$$\Delta G_4(T) = \Delta H_4(T) - T\Delta S_4(T) \qquad (A-1.21)$$

A entalpia e a entropia da reação na temperatura T são calculadas a partir das equações (A-1.22) e (A-1.22) com relação a dados termodinâmicos disponíveis na literatura na temperatura de referencia T_R (FOGLER, 2002; CASTELLAN, 1979).

$$\Delta H_4(T) = \Delta H_{R,4}^0 + \int_{T_R}^T \Delta C_{P,4} dT \qquad (A-1.22)$$

$$\Delta S_4(T) = \Delta S_{R,4}^0 + \int_{T_R}^T \frac{\Delta C_{P,4}}{T} dT \qquad (A-1.23)$$

Para a reação (A-1.19), $\Delta H^0_{R,4} e \ \Delta S^0_R$ agora são definidos por:

$$\Delta H^{0}_{R,4} = \frac{1}{6} H^{0}_{C_{6}H_{6},f} + \frac{1}{2} H^{0}_{H_{2},f} - \frac{1}{2} H^{0}_{C_{2}H_{4},f}$$
(A-1.24)

$$\Delta S_{R,4}^{0} = \frac{1}{6} S_{C_{6}H_{6},f}^{0} + \frac{1}{2} S_{H_{2},f}^{0} - \frac{1}{2} S_{C_{2}H_{4},f}^{0}$$
(A-1.25)

Dados de entalpia e entropia padrão de formação dos componentes da reação também estão reproduzidos na Tabela A.1 acima. Usando estes dados se obtêm $K_{p,4} = 1,52 \times 10^2$ a 298K.

Nas equações (A-1.22) e (A-1.23), $\Delta C_{P,4}$ é a variação total do calor específico da reação também é definido como anteriormenterme, a partir funções polinomiais de T, conforme a equação (A-1.27), sendo os valores das constantes A₀, A₁, A₂, A₃ e A₄, apresentados por POLING et al. (2001) e listados na Tabela A.2 acima:

$$\Delta C_{\rm P} = \frac{1}{6} C_{\rm P,C_6H_6} + \frac{3}{2} C_{\rm P,H_2} - \frac{1}{2} C_{\rm P,C_2H_4}$$
(A-1.26)

$$C_{P}/R = A_{0} + A_{1}T + A_{2}T^{2} + A_{3}T^{3} + A_{4}T^{4}$$
 (A-1.27)

Assim, valores de Kp4 são facilmente calculados e estão apresentados na tabela A-1.4

Temperatura (K)	K_4	
373	56,9	
473	26,0	
573	16,1	
673	11.8	
773	9.4	
873	8.0	
973	7.1	

Tabela A-1.4. Valores da constante de equilíbrio da reação (A.19) em função da temperatura.

ANEXO 2 – Desenvolvimento da expressão de velocidade da reação de desidroaromatização do metano (equação 22) proposta por ILIUTA et al. (2003a) usando a abordagem de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Desenvolvimento da expressão (22) para a cinética da reação de desidro-aromatização do metano se baseia nas seguintes reações propostas por ILIUTA et al (2003a):

$$CH_4 + S \xleftarrow{K_1} CH_4 S$$
 (A-2.1)

$$CH_4S \xleftarrow{K_2} CH_2S + H_2$$
 (A-2.2)

$$CH_2S \xleftarrow{K_5}{2} C_2H_4S$$
 (A-2.3)

$$\frac{1}{2}C_{2}H_{4}S \xleftarrow{K_{6}}{2} C_{2}H_{4} + S$$
(A-2.4)

$$\frac{1}{2}C_{2}H_{4} \xleftarrow{K_{4}}{1} \frac{1}{6}C_{6}H_{6} + \frac{1}{2}H_{2}$$
(A-2.5)

As reações (A-2.3) e (A-2.4) são combinadas pelos autores numa única reação cuja a constante é dada por K_3 :

$$CH_2S \xleftarrow{K_3}{2} C_2H_4 + S$$
 (A-2.6)

Desta forma definem-se as taxas das reações (A-2.1) a (A-2.6) em função das constantes de adsorção K₁, K₂, K₃ e K₄, sendo θ_A e θ_B as frações de sítios ativos do catalisador ocupados por CH₄ e CH₂ respectivamente:

$$r_{1} = k_{1} \left[P_{A} (1 - \theta_{A} - \theta_{B}) - \frac{1}{K_{1}} \theta_{A} \right]$$
 (A-2.7)

$$\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2} \left[\boldsymbol{\theta}_{\mathrm{A}} - \frac{1}{\mathbf{K}_{2}} \boldsymbol{\theta}_{\mathrm{B}} \mathbf{P}_{\mathrm{H}} \right]$$
(A-2.8)

$$r_{3} = k_{3} \left[\theta_{B} - \frac{1}{K_{3}} (1 - \theta_{A} - \theta_{B}) P_{E}^{\frac{1}{2}} \right]$$
 (A-2.9)

Considerando a etapa de desidrogenação do hidrocarboneto adsorvido como etapa limitante, conforme foi demonstrado por ILIUTA et al. (2003a), ter-se-á a partir das equações (A-2.7) e (A-2.9):

$$K_1 = \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)}$$
(A-2.10)

$$K_{3} = \frac{\theta_{B}}{P_{E}^{\frac{1}{2}}(1 - \theta_{A} - \theta_{B})}$$
(A-2.11)

De onde se pode extrair uma relação entre as frações:

$$\frac{\theta_{\rm A}}{K_1 P_{\rm A}} = \frac{\theta_{\rm B}}{K_3 P_{\rm E}^{1/2}} \tag{A-2.12}$$

$$\theta_{\rm B} = \frac{K_3}{K_1} \frac{P_{\rm E}^{1/2}}{P_{\rm A}} \theta_{\rm A} \tag{A-2.13}$$

Substituindo-se (A-2.13) em (A-2.10):

$$K_{1} = \frac{\theta_{A}}{P_{A} \left(1 - \theta_{A} - \frac{K_{3}}{K_{1}} \frac{P_{E}^{1/2}}{P_{A}} \theta_{A}\right)}$$
(A-2.14)

De onde se pode deduzir que:

$$\theta_{A} = \left(K_{1} P_{A} - K_{1} P_{A} \theta_{A} - K_{3} P_{E}^{\frac{1}{2}} \theta_{A} \right)$$
(A-2.15)

Rearranjando:

$$\theta_{A} = \frac{K_{1}P_{A}}{\left(1 + K_{1}P_{A} + K_{3}P_{E}^{\frac{1}{2}}\right)}$$
(A-2.16)

Conseqüentemente a partir de (A-2.16) e (A-2.13):

$$\theta_{\rm B} = \frac{K_3 P_{\rm E}^{1/2}}{\left(1 + K_1 P_{\rm A} + K_3 P_{\rm E}^{1/2}\right)} \tag{A-2.17}$$

Substituindo as equações (A-2.16) e (A-2.17) em (A-2.8) obter-se-á:

$$r_{2} = \frac{k_{2}K_{1} \left(P_{A} - \frac{K_{3}}{K_{2}K_{1}}P_{H}P_{E}^{1/2}\right)}{\left(1 + K_{1}P_{A} + K_{3}P_{E}^{1/2}\right)}$$
(A-2.18)

Da etapa não catalítica (A-2.5) se pode obter uma relação entre a pressão parcial de etileno de do benzeno:

$$P_{E}^{\frac{1}{2}} = \frac{P_{B}^{1/6} P_{H}^{\frac{1}{2}}}{K_{4}}$$
(A-2.19)

De onde finalmente obter-se-á, pela substituição de (A-2.19) em (A-2.18):

$$r_{2} = \frac{k_{2}K_{1} \left(P_{A} - \frac{K_{3}}{K_{1}K_{2}K_{4}}P_{H}^{3/2}P_{B}^{1/6}\right)}{\left(1 + K_{1}P_{A} + \frac{K_{3}}{K_{4}}P_{B}^{1/2}P_{H}^{1/2}\right)}$$
(A-2.20)

Sendo que a expressão para Kp da reação é definido por:

$$K_{\rm P} = \frac{K_3}{K_1 K_2 K_4}$$
(A-2.21)

Logo ter-se-á:

$$r_{2} = k_{2}K_{1} \frac{\left(P_{A} - \frac{1}{K_{P}}P_{H}^{3/2}P_{B}^{1/6}\right)}{\left(1 + K_{1}P_{A} + \frac{K_{3}}{K_{4}}P_{B}^{1/6}P_{H}^{1/2}\right)}$$
(A-2.22)

Que é a expressão (22).

ANEXO 3 – Cromatogramas Típicos obtidos para a reação de desidroaromatização do metano

A quantificação dos produtos obtidos na reação foi realizada com auxilio de cromatógrafo a gás conforme apresentado anteriormente. Abaixo é apresentado um cromatograma típico obtido no detector de ionização de chama (Figura A-3-1) e no detector de condutividade térmica (Figura A-3.2).



Figura A-3.1. Cromatograma típico obtido no detector de ionização de chama usado na identificação de metano, eteno, etano, propano, benzeno, tolueno e naftaleno.



Figura A.3-2. Cromatograma típico obtido no detector de ondutividade térmica usando na identificação de hidrogênio, argônio (padrão interno), metano e dióxido de carbono.

ANEXO 4 – Dados de fração molar e seletividade para diversos produtos e coque obtidos para nos diversos testes catalíticos realizados neste trabalho.

Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H_2	F _T (mol/h)
0	0,50000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000	0,0157
29	0,27934	0,00001	0,00006	0,00000	0,00000	0,00000	0,62523	0,09536	0,0126
119	0,30194	0,00003	0,00010	0,00092	0,00000	0,00000	0,62964	0,06737	0,0125
387	0,36262	0,00010	0,00013	0,00397	0,00000	0,00000	0,63318	0,00000	0,0124
477	0,32257	0,00011	0,00012	0,00391	0,00010	0,00040	0,61501	0,05777	0,0128
566	0,33855	0,00011	0,00013	0,00388	0,00011	0,00041	0,59572	0,06108	0,0132
656	0,35395	0,00011	0,00014	0,00398	0,00012	0,00048	0,57573	0,06549	0,0136
745	0,36013	0,00011	0,00015	0,00403	0,00013	0,00049	0,56875	0,06622	0,0138
834	0,36857	0,00012	0,00015	0,00411	0,00013	0,00048	0,55790	0,06855	0,0141
924	0,37619	0,00012	0,00015	0,00410	0,00012	0,00047	0,54849	0,07035	0,0143
1014	0,38944	0,00012	0,00016	0,00418	0,00014	0,00047	0,53388	0,07160	0,0147
1105	0,38877	0,00012	0,00016	0,00419	0,00014	0,00045	0,53373	0,07242	0,0147
1196	0,39123	0,00013	0,00017	0,00420	0,00014	0,00045	0,53122	0,07247	0,0148
1288	0,39710	0,00013	0,00017	0,00423	0,00015	0,00041	0,52436	0,07345	0,0150
1380	0,39273	0,00013	0,00017	0,00423	0,00015	0,00039	0,53031	0,07190	0,0148
1470	0,40763	0,00014	0,00018	0,00435	0,00014	0,00045	0,51263	0,07448	0,0153
1561	0,41563	0,00014	0,00018	0,00441	0,00015	0,00046	0,50251	0,07652	0,0156
1651	0,42080	0,00014	0,00018	0,00446	0,00016	0,00050	0,49904	0,07472	0,0157
1742	0,42708	0,00014	0,00019	0,00448	0,00016	0,00045	0,49194	0,07556	0,0160
1924	0,43495	0,00015	0,00019	0,00451	0,00016	0,00045	0,48374	0,07585	0,0162
2015	0,43675	0,00015	0,00019	0,00456	0,00017	0,00044	0,48194	0,07580	0,0163
2106	0,43840	0,00015	0,00019	0,00457	0,00017	0,00042	0,47978	0,07631	0,0164
2197	0,43883	0,00015	0,00020	0,00453	0,00017	0,00045	0,47831	0,07736	0,0164
2288	0,44053	0,00015	0,00020	0,00451	0,00016	0,00041	0,47698	0,07705	0,0165
2379	0,44010	0,00015	0,00020	0,00451	0,00017	0,00040	0,47655	0,07792	0,0165
2415	0,43922	0,00015	0,00020	0,00444	0,00017	0,00043	0,47612	0,07926	0,0165
2471	0,43971	0,00015	0,00020	0,00445	0,00017	0,00043	0,47558	0,07931	0,0165
2563	0,43867	0,00015	0,00020	0,00448	0,00017	0,00042	0,47527	0,08063	0,0165
2655	0,43866	0,00015	0,00020	0,00446	0,00016	0,00041	0,47522	0,08072	0,0165
2747	0,43968	0,00016	0,00020	0,00445	0,00017	0,00039	0,47584	0,07911	0,0165
2839	0,44046	0,00016	0,00020	0,00443	0,00016	0,00040	0,47643	0,07775	0,0165
2932	0,44029	0,00016	0,00020	0,00443	0,00017	0,00035	0,47544	0,07895	0,0165
3023	0,44090	0,00016	0,00020	0,00435	0,00016	0,00036	0,47549	0,07838	0,0165
3115	0,44060	0,00016	0,00020	0,00440	0,00017	0,00034	0,47517	0,07895	0,0165

Tabela A-4.1. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,50$, $\tau_W = 2639$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00785$ mol/h.

		J010g.11/	III CI A0	0,000071	1101/11.				
Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H_2	F _T (mol/h)
0	0,50000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000	0,0137
28	0,21064	0,00002	0,00002	0,00000	0,00000	0,00000	0,56477	0,22456	0,0122
120	0,33660	0,00004	0,00017	0,00144	0,00000	0,00000	0,56697	0,09479	0,0121
211	0,33467	0,00008	0,00019	0,00333	0,00000	0,00000	0,58558	0,07615	0,0117
304	0,33684	0,00012	0,00019	0,00435	0,00393	0,00046	0,58451	0,06960	0,0117
396	0,35302	0,00016	0,00018	0,00462	0,00013	0,00063	0,56698	0,07427	0,0121
487	0,34381	0,00017	0,00017	0,00458	0,00014	0,00057	0,58343	0,06714	0,0118
579	0,38069	0,00019	0,00019	0,00506	0,00014	0,00064	0,54555	0,06753	0,0126
671	0,36991	0,00018	0,00019	0,00475	0,00023	0,00058	0,55469	0,06945	0,0124
761	0,38479	0,00018	0,00021	0,00481	0,00014	0,00059	0,53579	0,07348	0,0128
852	0,37451	0,00018	0,00021	0,00463	0,00014	0,00061	0,55014	0,06958	0,0125
943	0,39802	0,00019	0,00023	0,00483	0,00013	0,00072	0,52112	0,07475	0,0132
1034	0,40281	0,00020	0,00023	0,00491	0,00014	0,00063	0,51491	0,07617	0,0133
1126	0,41199	0,00020	0,00025	0,00497	0,00015	0,00063	0,50413	0,07768	0,0136
1217	0,40771	0,00020	0,00025	0,00487	0,00015	0,00064	0,51084	0,07534	0,0134
1308	0,41741	0,00020	0,00026	0,00496	0,00017	0,00066	0,49822	0,07812	0,0138
1399	0,42371	0,00021	0,00026	0,00494	0,00016	0,00066	0,48885	0,08121	0,0140
1490	0,42243	0,00021	0,00027	0,00498	0,00016	0,00054	0,49411	0,07729	0,0139
1582	0,42139	0,00022	0,00027	0,00492	0,00015	0,00062	0,49682	0,07560	0,0138
1674	0,43194	0,00023	0,00028	0,00502	0,00017	0,00058	0,48492	0,07686	0,0142
1766	0,43289	0,00023	0,00028	0,00507	0,00017	0,00059	0,47793	0,08282	0,0144
1857	0,43582	0,00023	0,00029	0,00506	0,00018	0,00064	0,47893	0,07884	0,0143
1948	0,43678	0,00024	0,00029	0,00503	0,00018	0,00058	0,47949	0,07740	0,0143
2039	0,43494	0,00024	0,00029	0,00502	0,00018	0,00060	0,47751	0,08123	0,0144
2130	0,43366	0,00024	0,00029	0,00493	0,00018	0,00053	0,47508	0,08508	0,0145
2221	0,43295	0,00024	0,00030	0,00495	0,00019	0,00052	0,47407	0,08677	0,0145
2312	0,43219	0,00024	0,00029	0,00490	0,00018	0,00054	0,47336	0,08828	0,0145
2403	0,43748	0,00025	0,00030	0,00497	0,00018	0,00058	0,47927	0,07696	0,0143
2494	0,43789	0,00025	0,00030	0,00493	0,00018	0,00062	0,48065	0,07517	0,0143
2585	0,43773	0,00025	0,00031	0,00494	0,00019	0,00057	0,47913	0,07688	0,0143
2677	0,43631	0,00025	0,00030	0,00488	0,00019	0,00054	0,47647	0,08104	0,0144
2768	0,43965	0,00025	0,00031	0,00492	0,00020	0,00056	0,48002	0,07408	0,0143

Tabela A-4.2. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, Y_{A0} =0,50, τW = 3016g.h/m³ e F_{A0} = 0,00687mol/h.

	5			0,00012					
Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H_2	F _T (mol/h)
0	0,50000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000	0,0123
25	0,32244	0,00067	0,00031	0,00154	0,00003	0,00000	0,55629	0,11834	0,0110
126	0,44036	0,00020	0,00075	0,00290	0,00003	0,00055	0,49185	0,06328	0,0125
226	0,44013	0,00020	0,00077	0,00407	0,00007	0,00064	0,49252	0,06093	0,0124
326	0,43027	0,00024	0,00076	0,00469	0,00009	0,00130	0,50204	0,06058	0,0122
427	0,43361	0,00024	0,00074	0,00517	0,00011	0,00107	0,49955	0,05879	0,0123
526	0,43433	0,00026	0,00079	0,00537	0,00012	0,00120	0,49887	0,05846	0,0123
626	0,43507	0,00028	0,00079	0,00556	0,00011	0,00134	0,49734	0,05887	0,0123
725	0,43759	0,00030	0,00081	0,00579	0,00014	0,00106	0,49477	0,05877	0,0124
824	0,43669	0,00031	0,00081	0,00581	0,00012	0,00104	0,49488	0,05935	0,0124
923	0,43210	0,00031	0,00082	0,00583	0,00012	0,00165	0,49888	0,05921	0,0123
1023	0,44046	0,00034	0,00084	0,00603	0,00016	0,00061	0,49373	0,05780	0,0124
1123	0,43939	0,00034	0,00085	0,00603	0,00013	0,00087	0,49549	0,05618	0,0124
1223	0,43925	0,00035	0,00085	0,00604	0,00015	0,00084	0,49642	0,05515	0,0124
1334	0,44206	0,00037	0,00087	0,00613	0,00015	0,00071	0,49560	0,05281	0,0124
1435	0,44265	0,00039	0,00086	0,00618	0,00017	0,00076	0,49527	0,05369	0,0124
1525	0,43925	0,00035	0,00085	0,00604	0,00015	0,00084	0,49642	0,05515	0,0124
1615	0,44206	0,00037	0,00087	0,00613	0,00015	0,00071	0,49560	0,05281	0,0124
1705	0,44265	0,00039	0,00086	0,00618	0,00017	0,00076	0,49527	0,05369	0,0124
1795	0,43925	0,00035	0,00085	0,00604	0,00015	0,00084	0,49642	0,05515	0,0124
1893	0,44206	0,00037	0,00087	0,00613	0,00015	0,00071	0,49560	0,05281	0,0124
1991	0,44265	0,00039	0,00086	0,00618	0,00017	0,00076	0,49527	0,05369	0,0124
2089	0,43925	0,00035	0,00085	0,00604	0,00015	0,00084	0,49642	0,05515	0,0124
2187	0,44206	0,00037	0,00087	0,00613	0,00015	0,00071	0,49560	0,05281	0,0124
2285	0,44265	0,00039	0,00086	0,00618	0,00017	0,00076	0,49527	0,05369	0,0124
2383	0,43925	0,00035	0,00085	0,00604	0,00015	0,00084	0,49642	0,05515	0,0124
2481	0,44206	0,00037	0,00087	0,00613	0,00015	0,00071	0,49560	0,05281	0,0124
2579	0,44265	0,00039	0,00086	0,00618	0,00017	0,00076	0,49527	0,05369	0,0124
2677	0,43925	0,00035	0,00085	0,00604	0,00015	0,00084	0,49642	0,05515	0,0124
2775	0,44206	0,00037	0,00087	0,00613	0,00015	0,00071	0,49560	0,05281	0,0124

Tabela A-4.3. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,50$, $\tau_W = 3411$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00613$ mol/h.

Tempo		8	Au	•,•••					$\mathbf{F}_{\mathbf{T}}$
(min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H_2	(mol/h)
0	0,50000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000	0,0098
29	0,17922	0,00002	0,00001	0,00005	0,00000	0,00000	0,59345	0,22726	0,0083
121	0,40875	0,00003	0,00006	0,00014	0,00013	0,00000	0,49374	0,09715	0,0099
213	0,42194	0,00006	0,00009	0,00157	0,00012	0,00000	0,49525	0,08098	0,0099
305	0,42673	0,00008	0,00010	0,00361	0,00007	0,00077	0,49626	0,07238	0,0099
396	0,40177	0,00009	0,00009	0,00433	0,00391	0,00117	0,51220	0,07643	0,0096
487	0,42642	0,00010	0,00011	0,00510	0,00003	0,00137	0,49458	0,07227	0,0099
577	0,42816	0,00011	0,00011	0,00550	0,00002	0,00143	0,49823	0,06644	0,0098
667	0,42817	0,00011	0,00012	0,00584	0,00001	0,00155	0,49869	0,06549	0,0098
757	0,43123	0,00012	0,00012	0,00609	0,00001	0,00157	0,49618	0,06467	0,0099
846	0,43172	0,00012	0,00012	0,00615	0,00001	0,00146	0,49613	0,06428	0,0099
935	0,43056	0,00013	0,00012	0,00627	0,00004	0,00157	0,49568	0,06564	0,0099
1025	0,42906	0,00013	0,00012	0,00642	0,00002	0,00159	0,49594	0,06672	0,0099
1114	0,42977	0,00013	0,00013	0,00644	0,00001	0,00146	0,49564	0,06643	0,0099
1203	0,42812	0,00014	0,00013	0,00667	0,00003	0,00153	0,49736	0,06601	0,0099
1293	0,42917	0,00014	0,00013	0,00670	0,00005	0,00143	0,49749	0,06489	0,0099
1383	0,42968	0,00015	0,00013	0,00670	0,00004	0,00136	0,49602	0,06592	0,0099
1474	0,42965	0,00015	0,00013	0,00688	0,00002	0,00143	0,49918	0,06256	0,0098
1565	0,42954	0,00016	0,00014	0,00683	0,00004	0,00136	0,49809	0,06385	0,0098
1655	0,42986	0,00016	0,00014	0,00690	0,00006	0,00137	0,49858	0,06293	0,0098
1746	0,43032	0,00016	0,00014	0,00695	0,00004	0,00135	0,49785	0,06319	0,0099
1836	0,43030	0,00017	0,00014	0,00687	0,00002	0,00123	0,49612	0,06516	0,0099
1926	0,43197	0,00017	0,00014	0,00687	0,00004	0,00123	0,49793	0,06163	0,0099
2015	0,43343	0,00017	0,00014	0,00688	0,00003	0,00117	0,49832	0,05985	0,0098
2104	0,43301	0,00018	0,00014	0,00687	0,00002	0,00122	0,49845	0,06011	0,0098
2193	0,43192	0,00018	0,00014	0,00678	0,00002	0,00116	0,49675	0,06306	0,0099
2283	0,43229	0,00018	0,00015	0,00676	0,00003	0,00099	0,49459	0,06501	0,0099
2372	0,43637	0,00019	0,00015	0,00685	0,00002	0,00103	0,49881	0,05659	0,0098
2461	0,43569	0,00019	0,00015	0,00666	0,00002	0,00101	0,49771	0,05856	0,0099
2550	0,43799	0,00020	0,00015	0,00675	0,00001	0,00093	0,49758	0,05639	0,0099
2640	0,43660	0,00020	0,00015	0,00660	0,00003	0,00097	0,49696	0,05848	0,0099

Tabela A-4.4. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, Y_{A0} =0,50, τ_W = 4222 g.h/m³ e F_{A0} = 0,00491mol/h.

Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H_2	F _T (mol/h)
0	0,50000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000	0,0083
32	0,01653	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,88459	0,09888	0,0047
125	0,33849	0,00000	0,00006	0,00012	0,00000	0,00000	0,53277	0,12855	0,0078
217	0,38002	0,00001	0,00009	0,00077	0,00000	0,00000	0,52089	0,09824	0,0080
308	0,40288	0,00001	0,00009	0,00277	0,00250	0,00000	0,51173	0,08001	0,0081
399	0,41312	0,00002	0,00015	0,00432	0,00000	0,00000	0,50304	0,07935	0,0083
489	0,42882	0,00003	0,00019	0,00512	0,00000	0,00000	0,50225	0,06359	0,0083
580	0,42554	0,00005	0,00020	0,00485	0,00007	0,00016	0,50081	0,06833	0,0083
671	0,42778	0,00005	0,00020	0,00523	0,00009	0,00046	0,50265	0,06352	0,0083
762	0,43925	0,00006	0,00020	0,00632	0,00000	0,00017	0,50350	0,05050	0,0083
853	0,43915	0,00007	0,00020	0,00666	0,00001	0,00023	0,50258	0,05110	0,0083
540	0,43264	0,00007	0,00019	0,00663	0,00009	0,00024	0,50506	0,05507	0,0083
1035	0,43455	0,00008	0,00019	0,00684	0,00009	0,00033	0,49745	0,06047	0,0084
1126	0,44088	0,00009	0,00020	0,00721	0,00013	0,00054	0,50496	0,04601	0,0083
1218	0,44535	0,00009	0,00020	0,00747	0,00000	0,00000	0,50057	0,04632	0,0083
1312	0,44236	0,00009	0,00020	0,00734	0,00014	0,00047	0,50286	0,04654	0,0083
1407	0,44463	0,00010	0,00020	0,00001	0,00014	0,00061	0,50604	0,04827	0,0082
1501	0,44034	0,00010	0,00020	0,00750	0,00014	0,00062	0,50363	0,04747	0,0083
1596	0,44000	0,00011	0,00020	0,00769	0,00013	0,00064	0,50462	0,04661	0,0083
1687	0,44177	0,00011	0,00020	0,00774	0,00013	0,00031	0,50390	0,04584	0,0083
1779	0,44299	0,00011	0,00020	0,00782	0,00015	0,00000	0,50238	0,04634	0,0083
1869	0,44040	0,00011	0,00020	0,00776	0,00014	0,00031	0,50292	0,04814	0,0083
1961	0,43722	0,00012	0,00020	0,00751	0,00016	0,00086	0,50514	0,04878	0,0083
2052	0,43823	0,00012	0,00020	0,00787	0,00014	0,00070	0,50495	0,04779	0,0083
2142	0,43658	0,00013	0,00020	0,00791	0,00016	0,00087	0,50576	0,04838	0,0082
2234	0,43743	0,00013	0,00021	0,00792	0,00018	0,00063	0,50479	0,04871	0,0083
2325	0,43744	0,00013	0,00020	0,00808	0,00018	0,00072	0,50510	0,04814	0,0083
2416	0,43699	0,00013	0,00021	0,00821	0,00020	0,00078	0,50556	0,04792	0,0082
2508	0,43632	0,00014	0,00021	0,00815	0,00019	0,00085	0,50581	0,04834	0,0082
2599	0,43744	0,00014	0,00021	0,00798	0,00021	0,00065	0,50464	0,04872	0,0083
2691	0,43697	0,00015	0,00021	0,00793	0,00022	0,00078	0,50523	0,04851	0,0083

Tabela A-4.5. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, Y_{A0} =0,50, τ_W = 4926 g.h/m³ e F_{A0} = 0,00417mol/h.

	5	029g.11/11	$1 e \Gamma_{A0}$ –	- 0,005081	1101/11.				
Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H ₂	F _T mol/h
0	0,50000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000	0,0074
39	0,26319	0,00001	0,00001	0,00103	0,00008	0,00000	0,50299	0,23266	0,0073
134	0,37955	0,00002	0,00005	0,00003	0,00016	0,00057	0,49289	0,12673	0,0075
229	0,40792	0,00005	0,00007	0,00094	0,00017	0,00031	0,48856	0,10198	0,0075
323	0,41513	0,00007	0,00009	0,00477	0,00013	0,00035	0,48563	0,09382	0,0076
415	0,39009	0,00009	0,00008	0,00238	0,00400	0,00142	0,51337	0,08857	0,0070
507	0,41619	0,00011	0,00011	0,00575	0,00010	0,00182	0,49137	0,08456	0,0075
598	0,41463	0,00011	0,00011	0,00621	0,00005	0,00208	0,49333	0,08348	0,0075
689	0,40999	0,00012	0,00011	0,00664	0,00008	0,00240	0,49328	0,08739	0,0075
780	0,40775	0,00012	0,00011	0,00695	0,00004	0,00225	0,49367	0,08911	0,0075
871	0,40959	0,00013	0,00011	0,00723	0,00007	0,00228	0,49752	0,08308	0,0074
963	0,40717	0,00013	0,00011	0,00751	0,00007	0,00232	0,49647	0,08621	0,0074
1056	0,40982	0,00014	0,00012	0,00772	0,00006	0,00220	0,49581	0,08414	0,0074
1149	0,40812	0,00014	0,00012	0,00777	0,00005	0,00223	0,49281	0,08877	0,0075
1245	0,40908	0,00015	0,00012	0,00802	0,00006	0,00227	0,49885	0,08144	0,0074
1342	0,40843	0,00015	0,00012	0,00812	0,00004	0,00215	0,49448	0,08651	0,0074
1438	0,40826	0,00016	0,00012	0,00820	0,00004	0,00218	0,49562	0,08543	0,0074
1535	0,41003	0,00016	0,00012	0,00821	0,00007	0,00216	0,49756	0,08168	0,0074
1630	0,40832	0,00016	0,00012	0,00824	0,00003	0,00195	0,49273	0,08845	0,0075
1725	0,41107	0,00017	0,00012	0,00833	0,00001	0,00205	0,49763	0,08062	0,0074
1819	0,40980	0,00017	0,00012	0,00833	0,00003	0,00213	0,49645	0,08297	0,0074
1911	0,40964	0,00018	0,00012	0,00852	0,00005	0,00219	0,49816	0,08113	0,0074
2003	0,41110	0,00018	0,00012	0,00849	0,00005	0,00172	0,49695	0,08139	0,0074
2094	0,41068	0,00019	0,00013	0,00852	0,00007	0,00177	0,49670	0,08193	0,0074
2185	0,41215	0,00019	0,00013	0,00846	0,00003	0,00174	0,49718	0,08011	0,0074
2276	0,41242	0,00019	0,00013	0,00853	0,00006	0,00167	0,49635	0,08063	0,0074

Tabela A-4.6. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, Y_{A0} =0,50, τ_W = 5629g.h/m³ e F_{A0} = 0,00368mol/h.

34118.11/111 C TA0 = 0,0024311101/11.									
Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H ₂	F _T (mol/h)
0	0,20000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,80000	0,00000	0,0123
28	0,09228	0,00067	0,00000	0,00028	0,00000	0,00000	0,84595	0,06069	0,0116
230	0,14935	0,00011	0,00010	0,00058	0,00003	0,00004	0,84979	0,00000	0,0115
331	0,13851	0,00011	0,00010	0,00111	0,00003	0,00013	0,82795	0,03206	0,0118
431	0,14759	0,00013	0,00009	0,00149	0,00003	0,00011	0,82254	0,02803	0,0119
530	0,15217	0,00014	0,00011	0,00189	0,00005	0,00019	0,81483	0,03062	0,0120
630	0,15350	0,00015	0,00012	0,00208	0,00000	0,00021	0,81389	0,03004	0,0121
729	0,16256	0,00016	0,00013	0,00229	0,00003	0,00017	0,80637	0,02829	0,0122
827	0,16434	0,00017	0,00013	0,00247	0,00002	0,00019	0,80422	0,02847	0,0122
926	0,16923	0,00018	0,00013	0,00260	0,00003	0,00016	0,80031	0,02736	0,0123
1024	0,17613	0,00018	0,00014	0,00276	0,00003	0,00011	0,79417	0,02648	0,0124
1123	0,17494	0,00019	0,00014	0,00282	0,00005	0,00017	0,79528	0,02641	0,0123
1224	0,17371	0,00019	0,00014	0,00301	0,00004	0,00017	0,79634	0,02639	0,0123
1325	0,17389	0,00020	0,00014	0,00307	0,00003	0,00020	0,79808	0,02439	0,0123
1435	0,17562	0,00021	0,00014	0,00312	0,00002	0,00016	0,79685	0,02389	0,0123
1537	0,16947	0,00021	0,00013	0,00306	0,00007	0,00033	0,80201	0,02471	0,0122
1630	0,17052	0,00022	0,00012	0,00319	0,00005	0,00030	0,80152	0,02407	0,0122
1730	0,18078	0,00024	0,00014	0,00333	0,00005	0,00014	0,81533	0,00000	0,0120
1830	0,17837	0,00022	0,00013	0,00338	0,00002	0,00007	0,79423	0,02357	0,0124
1929	0,17693	0,00023	0,00014	0,00329	0,00003	0,00012	0,79496	0,02430	0,0123
2028	0,17022	0,00022	0,00014	0,00323	0,00005	0,00032	0,80156	0,02425	0,0122
2126	0,17265	0,00023	0,00014	0,00328	0,00005	0,00025	0,79872	0,02468	0,0123
2225	0,17430	0,00023	0,00015	0,00331	0,00003	0,00016	0,79705	0,02329	0,0123
2323	0,17834	0,00024	0,00015	0,00327	0,00003	0,00009	0,79481	0,02306	0,0123

Tabela A-4.7. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,20$, $\tau_W = 3411$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00245$ mol/h.

	5411g.i/m c r _{A0} = 0,0098 mol/n.									
Tempo (min)	Metano	Eteno	Etano	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Argônio	H_2	F _T (mol/h)	
0	0,80000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,20000	0,00000	0,01226	
107	0,73664	0,00028	0,00152	0,00511	0,00012	0,00185	0,24792	0,00548	0,00989	
210	0,67702	0,00033	0,00141	0,00624	0,00011	0,00226	0,22546	0,08637	0,01088	
313	0,68868	0,00036	0,00149	0,00697	0,00013	0,00200	0,21974	0,07986	0,01116	
416	0,68279	0,00039	0,00150	0,00733	0,00014	0,00260	0,22267	0,08168	0,01101	
516	0,69380	0,00040	0,00154	0,00766	0,00018	0,00179	0,21834	0,07545	0,01123	
617	0,68885	0,00042	0,00155	0,00794	0,00016	0,00249	0,22116	0,07643	0,01109	
716	0,69199	0,00045	0,00157	0,00819	0,00016	0,00262	0,21961	0,07470	0,01117	
816	0,69684	0,00048	0,00160	0,00838	0,00016	0,00249	0,21762	0,07178	0,01127	
914	0,70751	0,00051	0,00170	0,00852	0,00029	0,00152	0,21043	0,06899	0,01166	
1013	0,70940	0,00054	0,00171	0,00855	0,00019	0,00168	0,20769	0,06937	0,01181	
1112	0,71148	0,00056	0,00169	0,00862	0,00022	0,00165	0,20669	0,06833	0,01187	
1211	0,71482	0,00061	0,00170	0,00858	0,00030	0,00168	0,20606	0,06555	0,01190	
1311	0,71829	0,00059	0,00179	0,00871	0,00021	0,00144	0,20454	0,06376	0,01199	
1412	0,72005	0,00065	0,00173	0,00870	0,00031	0,00142	0,20198	0,06457	0,01214	
1524	0,72303	0,00065	0,00180	0,00884	0,00033	0,00186	0,20202	0,06078	0,01214	
1619	0,71829	0,00059	0,00179	0,00871	0,00021	0,00144	0,20454	0,06376	0,01199	
1714	0,72005	0,00065	0,00173	0,00870	0,00031	0,00142	0,20198	0,06457	0,01214	
1809	0,72303	0,00065	0,00180	0,00884	0,00033	0,00186	0,20202	0,06078	0,01214	
1904	0,71829	0,00059	0,00179	0,00871	0,00021	0,00144	0,20454	0,06376	0,01214	
1999	0,72005	0,00065	0,00173	0,00870	0,00031	0,00142	0,20198	0,06457	0,01214	
2094	0,72303	0,00065	0,00180	0,00884	0,00033	0,00186	0,20202	0,06078	0,01214	
2189	0,71829	0,00059	0,00179	0,00871	0,00021	0,00144	0,20454	0,06376	0,01214	
2284	0,72005	0,00065	0,00173	0,00870	0,00031	0,00142	0,20198	0,06457	0,01214	
2379	0,72303	0,00065	0,00180	0,00884	0,00033	0,00186	0,20202	0,06078	0,01214	
2474	0,71829	0,00059	0,00179	0,00871	0,00021	0,00144	0,20454	0,06376	0,01214	
2569	0,72303	0,00065	0,00180	0,00884	0,00033	0,00186	0,20202	0,06078	0,01214	
2664	0,71829	0,00059	0,00179	0,00871	0,00021	0,00144	0,20454	0,06376	0,01214	

Tabela A-4.8. Dados de fração molar e do fluxo molar total na saída do reator com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1 atm, $Y_{A0} = 0,80$, $\tau_W = 3411$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00981$ mol/h.

CI AU	0,007001101/11.							
Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00			
29	0,03	0,00	0,00	0,00	99,97			
119	0,06	1,69	0,00	0,00	98,25			
387	0,10	8,81	0,00	0,00	91,09			
477	0,09	8,03	0,24	1,37	90,27			
566	0,10	9,05	0,31	1,60	88,93			
656	0,13	10,76	0,37	2,15	86,58			
745	0,15	11,59	0,42	2,33	85,51			
834	0,17	13,02	0,47	2,52	83,82			
924	0,19	14,28	0,50	2,71	82,32			
1014	0,24	17,38	0,68	3,27	78,43			
1105	0,24	17,36	0,66	3,14	78,60			
1196	0,25	17,98	0,68	3,22	77,87			
1288	0,28	19,95	0,81	3,19	75,77			
1380	0,26	18,43	0,75	2,81	77,75			
1470	0,35	24,84	0,96	4,31	69,54			
1561	0,43	30,43	1,19	5,27	62,67			
1651	0,49	34,18	1,39	6,34	57,60			
1742	0,61	41,47	1,72	6,90	49,30			
1924	0,82	55,40	2,30	9,28	32,20			
2015	0,90	60,50	2,56	9,65	26,39			
2106	0,98	66,27	2,84	10,26	19,66			
2197	1,04	68,84	3,02	11,35	15,75			
2288	1,14	74,20	3,15	11,39	10,12			
2379	1,14	74,23	3,20	10,88	10,55			
2415	1,13	72,20	3,24	11,60	11,82			
2471	1,16	74,36	3,34	11,95	9,18			
2563	1,14	73,40	3,30	11,52	10,64			
2655	1,14	73,21	3,08	11,22	11,35			
2747	1,16	73,80	3,27	10,83	10,94			
2839	1,18	73,91	3,17	11,19	10,56			
2932	1,20	75,58	3,40	10,07	9,75			
3023	1,22	75,37	3,32	10,43	9,66			

Tabela A-4.9. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,50$, $\tau_W = 2639$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00785$ mol/h.

Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
0	0,00	0,00	0,00	0,00	99,99
28	0,01	0,00	0,00	0,00	96,12
120	0,15	3,74	0,00	0,00	91,90
211	0,15	7,95	0,00	0,00	76,34
304	0,15	10,54	11,10	1,86	83,48
396	0,18	12,95	0,43	2,96	85,61
487	0,15	11,46	0,40	2,38	76,88
579	0,25	18,41	0,59	3,87	80,34
671	0,22	15,42	0,89	3,13	76,01
761	0,30	19,10	0,66	3,92	79,92
852	0,25	15,82	0,56	3,45	69,46
943	0,39	23,55	0,76	5,84	66,80
1034	0,44	26,27	0,85	5,63	59,14
1126	0,56	32,35	1,15	6,80	63,98
1217	0,51	28,34	1,01	6,16	52,86
1308	0,67	36,81	1,43	8,22	41,75
1399	0,85	45,47	1,77	10,16	48,46
1490	0,79	41,66	1,59	7,50	50,51
1582	0,75	39,13	1,41	8,20	28,80
1674	1,10	56,85	2,27	10,98	15,38
1766	1,33	67,59	2,64	13,05	10,39
1857	1,43	70,45	2,87	14,86	11,30
1948	1,44	70,70	3,01	13,55	10,97
2039	1,44	70,72	2,88	13,99	11,34
2130	1,50	71,41	3,07	12,68	10,40
2221	1,52	72,24	3,23	12,61	10,83
2312	1,51	71,42	3,13	13,11	10,21
2403	1,53	71,33	3,04	13,89	11,85
2494	1,50	69,19	2,99	14,47	9,95
2585	1,59	71,64	3,16	13,65	8,68
2677	1,61	72,84	3,38	13,50	8,00

Tabela A-4.10. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para
a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, Y_{A0} =0,50, τ_W = 3016g.h/m³
e F_{A0} = 0,00687mol/h.
Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
25	0	0	0	0	100
126	0,75	3,96	0,09	0	95,2
226	3,36	33,84	0,46	10,6	51,75
326	3,17	46,61	0,91	12,27	35,85
427	2,29	39,18	0,87	18,15	39,51
526	2,4	47,06	1,12	16,2	32,17
626	2,6	49,91	1,31	18,6	26,68
725	2,71	53,62	1,28	21,53	19,92
824	3,02	60,75	1,76	18,57	14,6
923	2,97	59,91	1,43	17,8	16,25
1023	2,58	52,42	1,29	24,76	17,37
1123	3,34	67,91	2,09	11,42	15,25
1223	3,18	64,45	1,63	15,59	13,93
1334	3,11	63,39	1,88	14,71	15,29
1435	3,42	68,65	1,93	13,21	10,41
1525	3,46	70,46	2,2	14,42	9,46
1615	3,34	67,91	1,76	14,71	15,25
1705	3,18	64,45	1,43	13,21	13,93
1795	3,11	63,39	1,29	14,42	15,29
1893	3,42	67,91	2,09	14,71	10,41
1991	3,46	64,45	1,63	13,21	9,46
2089	3,34	63,39	1,88	14,42	15,25
2187	3,18	68,65	1,93	14,71	13,93
2285	3,11	70,46	2,2	13,21	15,29
2383	3,42	67,91	1,76	14,42	10,41
2481	3,46	64,45	1,43	14,71	9,46
2579	3,34	63,39	1,29	13,21	10,25
2677	3,18	68,65	2,09	14,42	13,93
2775	3,11	70,46	1,63	14,14	15,15

Tabela A-4.11. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,50$, $\tau_W = 3411$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00613$ mol/h.

$0,50, t_{W} = 4222g.11/11 + C T_{A0} = 0,004711101/11.$					
Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
29	0	0	0	0	100,00
121	0	0,07	0	0	99,93
213	0,14	0,98	1,09	0	97,78
305	0,24	12,82	1,13	0	85,81
396	0,30	31,17	0,67	11,02	56,84
487	0,17	23,53	24,78	10,56	40,95
577	0,33	44,90	0,34	20,07	34,36
667	0,33	47,09	0,24	20,37	31,97
757	0,34	49,72	0,15	21,93	27,87
846	0,37	56,29	0,13	24,25	18,96
935	0,38	57,28	0,12	22,68	19,53
1025	0,38	57,76	0,41	24,06	17,39
1114	0,37	57,63	0,25	23,72	18,03
1203	0,39	58,66	0,10	22,10	18,75
1293	0,38	57,83	0,34	22,09	19,36
1383	0,38	58,87	0,47	20,95	19,33
1474	0,41	60,62	0,42	20,48	18,08
1565	0,40	59,35	0,18	20,55	19,52
1655	0,41	59,74	0,39	19,82	19,64
1746	0,41	60,21	0,61	19,89	18,88
1836	0,42	61,77	0,38	19,99	17,43
1926	0,44	62,61	0,18	18,66	18,11
2015	0,45	62,51	0,47	18,68	17,89
2104	0,46	63,60	0,28	18,09	17,57
2193	0,46	62,98	0,19	18,66	17,72
2283	0,47	62,71	0,17	17,88	18,77
2372	0,49	65,11	0,29	15,91	18,19
2461	0,49	65,80	0,19	16,42	17,10
2550	0,50	64,47	0,23	16,22	18,58
2640	0,53	67,94	0,10	15,68	15,75

Tabela A-4.12. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para
a reação do metano com Ru-Mo/HZSM-5 a T = 973K, P = 1atm, Y_{A0} =
 $0,50, \tau_W = 4222 g.h/m^3 e F_{A0} = 0,00491 mol/h.$

Tampa					
(min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
32	0	0	0	0	100,00
125	0	0	0	0	99,57
217	0,06	0,36	0	0	96,61
308	0,13	3,26	0	0	68,45
399	0,17	15,28	16,10	0	70,85
489	0,34	28,80	0	0	57,68
580	0,51	41,81	0	0	58,08
671	0,53	38,66	0,63	2,09	50,47
762	0,55	41,93	0,87	6,18	37,83
853	0,62	58,97	0	2,58	32,58
540	0,62	63,00	0,14	3,66	40,3
1035	0,54	54,95	0,86	3,35	27,98
1126	0,62	65,28	0,95	5,17	22,07
1218	0,62	67,48	1,47	8,36	18,15
1312	0,73	81,12	0	0	17,26
1407	0,67	72,76	1,61	7,71	87,72
1501	0,66	0,05	1,63	9,93	17,02
1596	0,64	71,07	1,55	9,73	16,61
1687	0,62	71,39	1,45	9,93	18,16
1779	0,66	74,73	1,46	4,99	18,50
1869	0,71	79,01	1,78	0	18,19
1961	0,67	74,50	1,6	5,03	18,67
2052	0,62	66,38	1,62	12,7	16,66
2142	0,63	70,73	1,46	10,52	16,46
2234	0,61	68,63	1,67	12,63	17,55
2325	0,64	70,51	1,92	9,39	15,22
2416	0,63	71,68	1,86	10,62	14,14
2508	0,63	71,82	2,05	11,35	14,93
2599	0,62	70,33	1,95	12,17	16,19
2691	0,65	71,28	2,14	9,74	16,00
2782	0,65	69,72	2,22	11,41	17,05

Tabela A-4.12. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,50$, $\tau_W = 4222g,h/m^3 e F_{A0} = 0,00417mol/h$.

T					
Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
39	0	0	0	0	100,00
134	0,05	2,59	0,24	0	97,12
229	0,08	0,18	0,99	5,04	93,71
323	0,18	6,98	1,44	3,89	87,51
415	0,26	40,58	1,27	4,95	52,94
507	0,19	16,07	31,48	15,92	36,34
598	0,29	45,92	0,91	24,19	28,70
689	0,28	47,34	0,45	26,38	25,56
780	0,27	47,81	0,70	28,79	22,44
871	0,26	48,55	0,35	26,15	24,69
963	0,26	49,30	0,52	25,95	23,97
1056	0,26	50,47	0,53	26,02	22,73
1149	0,27	53,86	0,50	25,62	19,74
1245	0,29	55,02	0,38	26,35	17,96
1342	0,27	53,62	0,51	25,29	20,31
1438	0,29	56,60	0,31	25,00	17,80
1535	0,28	56,32	0,31	24,92	18,17
1630	0,29	56,27	0,58	24,70	18,16
1725	0,30	58,55	0,22	23,10	17,82
1819	0,30	57,72	0,05	23,74	18,19
1911	0,30	57,69	0,23	24,62	17,16
2003	0,30	57,76	0,42	24,72	16,81
2094	0,31	59,34	0,43	20,00	19,92
2185	0,31	59,43	0,57	20,57	19,12
2276	0,32	59,70	0,22	20,49	19,27
2366	0,33	61,00	0,52	19,91	18,24

Tabela A-4.13. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,50$, $\tau_W = 5629$ g.h/m³ e F_{A0} = 0,00368mol/h.

5.11/		0,002 191101/11.			
Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
28	0,31	1,42	0	0	98,27
230	0,37	5,5	0,28	0,65	93,2
331	0,29	9,72	0,33	1,92	87,75
431	0,32	15,45	0,32	1,81	82,09
530	0,44	22,05	0,62	3,74	73,15
630	0,49	24,99	0,04	4,21	70,28
729	0,65	35,26	0,50	4,4	59,19
827	0,69	40,31	0,39	5,05	53,55
926	0,86	50,6	0,71	5,31	42,51
1024	1,27	73,93	1,06	4,7	19,05
1123	1,16	70,81	1,45	7,06	19,52
1224	1,1	71,25	1,14	6,7	19,81
1325	1,08	71,8	0,92	7,66	18,54
1435	1,18	79,34	0,53	6,82	12,13
1537	0,83	59,27	1,53	10,69	27,69
1630	0,85	64,07	1,23	10,13	23,72
1730	1,23	86,65	1,51	5,93	4,68
1929	1,3	90,47	0,99	5,41	1,83
2028	0,92	64,17	1,17	10,72	23,03
2126	1,03	72,89	1,36	9,32	15,4
2225	1,21	79,63	0,83	6,42	5,99
2421	1,25	84,31	0,97	6,62	6,85

Tabela A-4.14. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,20$, $\tau_W = 3411$ g.h/m³ e $F_{A0} = 0,00245$ mol/h.

8,11, 11	• Au	0,00000111101			
Tempo (min)	Leves	Benzeno	Tolueno	Naftaleno	Coque
107	1,3	12,03	0,34	7,25	78,70
210	1,34	16,65	0,36	10,07	71,26
313	1,64	21,98	0,48	10,53	64,98
416	1,52	21,15	0,49	12,51	63,93
516	1,79	25,59	0,68	9,95	61,54
617	1,66	24,32	0,56	12,73	60,25
716	1,77	26,35	0,58	14,06	56,88
816	1,93	28,97	0,64	14,34	53,76
914	2,64	38,11	1,51	11,34	46,04
1013	2,94	42,28	1,08	13,82	39,20
1112	3,08	44,85	1,32	14,35	35,79
1211	3,27	47,07	1,91	15,37	31,79
1311	3,76	52,30	1,50	14,46	27,38
1412	4,15	59,43	2,49	16,15	17,18
1524	4,43	62,34	2,72	21,91	7,86
1621	3,76	59,40	1,91	14,35	27,38
1718	4,15	62,00	1,50	15,37	17,18
1815	4,43	61,00	2,49	14,46	18,36
1912	3,76	63,00	2,72	16,15	19,35
2009	4,15	64,00	1,91	14,35	18,36
2106	4,43	60,00	1,50	15,37	19,15
2203	3,76	61,00	2,49	14,46	19,13
2300	4,15	62,00	2,72	16,15	19,65
2397	4,43	62,34	1,91	14,35	19,13
2494	3,76	59,40	1,50	15,37	19,15
2591	4,15	62,34	2,49	14,46	19,03
2688	4,43	59,40	2,72	16,15	19,13

Tabela A-4.15. Dados de seletividade para diversos produtos e coque com o tempo para a reação do metano a T = 973K, P = 1atm, $Y_{A0} = 0,80$, $\tau_W = 3411$ g,h/m³ e $F_{A0} = 0,00981$ mol/h.

APÊNDICE



6⁰ Encontro de Catálise/Escola de Catálise CAJUCAT

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ZEOLÍTICOS DE MOLIBDÊNIO, RUTÊNIO E COBALTO

Valdério de O. Cavalcanti Filho, Renato T. Souto, Maria H. S. da Costa, José C. Lima, Mohand Benachour

Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Laboratório de Processos Catalíticos.

Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

Rua Prof. Arthur de Sá, S/N, Cidade Universitária - 57740-521 -Recife - PE

valderiooliveira@yahoo.com.br, renatoteles2000@yahoo.com.br_helenamestrado@yahoo.com.br, limacelso@hotmail.com_mbena@ufpe.br

Resumo

Em busca da valorização do gás natural, catalisadores de MoO₃-HZSM-5 promovidos por diversos metais têm sido empregados com sucesso na produção de hidrocarbonetos aromáticos e hidrogênio. A síntese destes catalisadores foi realizada empregando-se o método da impregnação úmida com excesso de solvente. Uma vez sintezado, o catalisador foi avaliado por Difratometria de Raio-X (XRD) e Espectroscopia de Infravermelho (IR). As diversas caracterizações realizadas revelaram que apesar de submetida aos diversos procedimentos de síntese a zeólita manteve sua estrutura cristalina característica.

Introdução

Diante da crescente disponibilidade de gás natural e da eminente demanda de hidrogênio para uso em células combustíveis, a desidro-aromatização gás natural emerge como rota alternativa para utilização deste gás na produção de aromáticos e hidrogênio (1). Catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas do tipo ZSM-5 se apresentam entre os mais promissores alcançando alta seletividade em aromáticos, especialmente benzeno. A introdução de um segundo metal promotor, tal como Ru e Co, se mostrou capaz de melhorar tanto a estabilidade quanto a atividade destes catalisadores (2).

Experimental

Os catalisadores de 0,5%Ru-3,0%Mo-HZSM-5, 0,5%Co-3,0%Mo-HZSM-5 foram preparados a partir de NH_4 -HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 23 e área superficial $425 m^2/g$, suprido pelo Zeolyst International), (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O suprido pela Sigma Aldrich, Co(NO₃)₂.6H₂O suprido pela LAFAN química fina LTDA e RuCl₃.3H₂O. A quantidade necessária de heptamolibdato de amônio foi diluída em água e usada para a impregnação do suporte. A solução resultante foi então aquecida em uma chapa a cerca de 370K para evaporação do excesso de solvente e o pó obtido foi levado a uma mufla, aquecido a uma taxa de 10K/min sobre corrente de ar de 100mL/min até alcançar 673K quando foi, então, calcinado a esta temperatura por duas horas. Depois de calcinado e resfriado até a temperatura ambiente, MoO₃/HZSM-5 foi impregnado com cloreto de rutênio ou com cloreto de cobalto. O excesso do solvente foi então evaporado sob uma chapa aquecedora.

 NH_4ZSM -5, 3,0%MoO₃/HZSM-5, 0,5%Co-3,0%MoO₃/HZSM-5 e 0,5%Ru-3,0%MoO₃/HZSM-5 foram avaliados usado técnicas como a Difratometria de Raio-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (IR).

Resultados e Discussão

As análises de DRX foram efetuadas com o propósito de investigar a morfologia do suporte catalítico após as etapas de preparação e calcinação durante duas horas em cada um dos catalisadores. Estes resultados estão apresentados nas figuras 1 e 2 onde se compara as curvas obtidas para o suporte disponível comercialmente, e para o catalisador após a primeira e da segunda impregnação.



Figura 1. Microscopia eletrônica de NH_4ZSM -5, 3,0% MoO_3 /HZSM-5, e 0,5%Ru-3,0% MoO_3 /HZSM-5.



Figura 2. Microscopia eletrônica de NH_4ZSM -5, 3,0% MOO_3 /HZSM-5, e 0,5%CO-3,0% MOO_3 /HZSM-5.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores não apresentam picos adicionais de Mo, Ru e e/ou Co, possivelmente pelos baixos teores dos metais impregnados nas zeólitas. Resultados similares foram reportados na literatura (3) que atribuíram esta ausência de detecção do molibdênio à fina dispersão do metal na superfície do catalisador ou à localização deste nos canais das zeólitas.



Figura 3. Espectroscopia no Infravermelho de NH4ZSM-5, 3,0%MoO₃/HZSM-5, e 0,5%Co-3,0%MoO₃/HZSM-5.

Os resultados do IR, figuras 3 e 4, não revelaram bandas adicionais o que se deve possivelmente aos baixos

teores dos metais depositados após processo de calcinação para decomposição dos sais precursores impregnados. A ausência da banda referente à amônia é uma indicação da completa decomposição desta pela calcinação.



Figura 4. Espectroscopia no Infravermelho de NH_4ZSM -5, 3,0% MoO_3 /HZSM-5, e 0,5%Ru-3,0% MoO_3 /HZSM-5.

Conclusões

As diversas caracterizações realizadas revelaram que apesar de submetida aos diversos procedimentos de síntese a zeólita manteve sua estrutura cristalina característica não revelando qualquer modificação apreciável nos perfis de DRX e IR analisados.

Agradecimentos

A CAPES/Petrobrás/FINEP pelo incentivo financeiro para a realização das pesquisas.

Referências Bibliográficas

- 1. Y. Xu; L. Li; Appl. Catal. Let. A. 1999, 188, 53.
- 2. O. Rival; B. P. A. Grandjean; C. Guy; A. Sayari; F. Larachi; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 2212.
- L. Chen; L. Lin; Z. Xu; X. Li; T. Zhang; J. Catal. 1995, 157, 190.

METHANE DEHYDROAROMATISATION OVER Mo/HZSM-5 PROMOTED BY Ru

Cavalcanti-Filho, V. O.¹, Souto, R. T.¹, Costa, M. H. S¹, Lima, J. C.¹, Abreu, C. A. M ¹Benachour, M.¹,

Laboratório de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco¹, R. Prof. Arthur de Sa, S/N, Recife 50740530, Brazil valderiooliveira@gmail.com

Abstract:

Methane dehydroaromatisation (MDA) may represent not only an effective alternative to vast worldwide natural gas reserves upgrading but also a potentially important route for hydrogen production for fuel cells. Over the years, several zeolites modified with different transition metal ions were tested and Mo/HZSM-5 seems to be one of the most promising, achieving high selectivity to aromatics, especially benzene, and a good stability [1].

The thermodynamical limitations for such an endothermic reaction ($6CH_4 + 573kJ/mol \rightarrow C_6H_6 + 9 H_2$) associated with heavy coke formation during the reaction time are a challenge for MDA and, in practice, temperature as high as 973K or higher are required to achieve a meaningful conversion [2]. This work presents some results of synthesized Ru-Mo/HZSM-5 catalyst characterization and its employment in a preliminary investigations of methane dehydroaromatisation.

Synthesis, Characterization and Preliminary Catalytic Tests

The 3,0%Mo/HZSM-5 catalyst promoted with Ru was prepared by incipient wetness co-impregnation starting from commercial zeolite NH₄ZSM-5 (Si/Al = 23, supplied by Zeolyst International) using the required amount of aqueous ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, supplied by Aldrich) and ruthenium chloride (RuCl₃·3H₂O, supplied by Aldrich). Then, the catalysts were air dried at 333K and calcinated in air for 12h at 873K.

The zeolite structure of the catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD). The morphology of the materials was investigated by scanning electronic microscope (SEM). Energy Dispersive X-ray (EDX) was performed in conjunction with SEM to examine the metal distribution on the zeolite surface. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used to investigate the bands associated with the impregnated metals and the support structure.

Methane non-oxidative aromatisation reactions were carried out in a fixed-bed quartz reactor, loaded with 200mg of catalysts, at 873K under atmospheric pressure. The catalyst was firstly heated in an argon atmosphere to 873K (10K/min) and then submitted to a pre-treatment with hydrogen and argon for two hours. After that, the system was purged with argon during an hour and then the gas flow switched to the reacting gas. Methane/Argon mixtures were fed through mass flow controllers (DFC26, Aalborg) at a total flow rate of in the range of 3 to 10mL(STP)/min and the reaction products were analyzed on line by means of a gas chromatograph (Trace Ultra GC, Thermo Electron Corporation) with a Porapak S column connected in series with a thermal conductivity detector (TCD) and flame ionization detector (FID). The outlet at the end of the reactor and the on-line ten-way sampling valve were kept at temperature higher than 523K to prevent the condensation of heavy hydrocarbon. The detected and analyzed products were benzene, toluene, naphthalene, ethane, ethane, hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide and water. Using argon as an internal standard, conversion and selectivity were evaluated on a carbon basis.

Results and Discussion

The measurements via X-Ray Diffraction presented no additional peaks after Mo and Ru impregnation, suggesting that these species are finely dispersed on the zeolite surface as well as located in its channels. This behaviour was confirmed by FT-IR where only bands related with the zeolitic support where observed due to a complete dispersion of Mo/Ru on the surface of the HZSM-5 or to low Ru/Mo content. These results are in agreement with those reported in the literature when Mo content is less than 5% [3]. The evaluation by SEM/EDX of Ru-Mo-ZSM-5 clearly shows that these materials were composed of well-crystallized particles with a size in the range of 8.3μ m and the metal was uniformely distributed on the surface. Comparing the support precursor NH₄ZSM-5 with Ru-Mo-ZSM-5 catalyst, it revealed no changes in the particle size or morphology.

Apêndice

Methane conversion over Ru-Mo/HZSM-5 to benzene as a function of time is shown in Figure 1a. At an initial moment called induction period, no hydrocarbons were formed and only carbon dioxide, hydrogen and water were detected as products. After the induction time, methane-to-benzene maximum conversion and aromatics selectivity in the range of 90% were achieved and sustained for 20h. Following the methane conversion, it was noted that even after all this time the catalyst showed no evident deactivation.



Figure 62. (a) Selectivity and Methane conversion to benzene over 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 as a function of time on stream at 873K and methane molar fraction in feed (Y_{A0}) of 0.50. Selectivity to: ■ - Aromatics, ▲ - C₂ species (ethane+ethene), ● - propane, ◊ - carbon dioxide. ★ - Methane Conversion to Benzene. (b) Methane conversion to several products for different contact times.

The selectivity of several products, without coke formation, is also presented in Figure 1a. After the induction period, the reaction reached a high selectivity to aromatics (benzene, toluene and naphthalene) with time on stream. As reported in literature, Selectivity to C_2 hydrocarbons (ethane + ethane) slightly increases with time on stream [2]. Figure 1b presents the conversion of methane to several products at different contact time demonstrating that MDA exhibit a multiple in series reaction typical behaviour achieving maximum conversion to benzene, an intermediate product, at residence time of around 0,5g.h/L, beyond which polyaromatics (C_{10}^+) products formation is favoured.

Conclusion

XRD analysis confirmed that the support maintains its crystalline framework in spite of being submitted to intense treatments during catalyst synthesis. In FT-IR analysis, no additional peaks were detected after Ru/Mo impregnation probabely due to low Ru/Mo content. The synthesized 0.5%Ru-3.0%Mo/HZSM-5 presented, during preliminary catalytic tests, a good catalytic performance in methane dehydroaromatisation achieving high selectivity to aromatics. As expected for a multiple mechanism of C₂ species chain growth reaction, MDA exhibited a maximum conversion to benzene in a specific contact time and beyond that time heavier hydrocarbons formation was observed.

Acknowledgements

The authors wish to gratefully acknowledge the financial support from Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Petrobrás, Coordenação de Apoio a Pesquisa (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

References

[1] Y. XU & L. LI. Recent Advances in Methane dehydro-aromatisation over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. Applied Catalysis A: General, 1888, 53-67, 1999.

[2] M. C. ILIUTA; F. LARACHI; B. P. A. GRANDJEAN; I. O. ILIUTA; A. SAYARI. Methane Nonoxidative Aromatisation over Ru-Mo/HZSM-5 in a Membrane Catalytic Reactor. Industrial Engineering Chemical Research, 41, 2371-2378, 2002.

[3] L. CHEN; L. LIN; Z. XU; X. LI; T. ZHANG. Dehydro-oligomerization of methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 catalyst. Journal of Catalysis, 157, 190-200, 1995.

8th Natural Gas Conversion Symposium



14º Congresso Brasileiro de Catálise

Anais do Congresso Brasileiro de Catálise - 2007 ISSN 1980-9263



—

Estudo da Desidro-aromatização não oxidativa do metano sobre Ru-Mo/HZSM-5 em reator de leito fixo diferencial(in prelo)

<u>Valdério de O. Cavalcanti-Filho</u>^{1*}, Maria H. S. da Costa¹, José de L. Celso¹, César A. M. de Abreu¹, Mohand Benachour¹

¹Laboratório de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Rua Prof. Arthur de Sá, S/N, Cidade Universitária, 50.741-200, Recife, PE, E-mail: valderiooliveira@gmail.com; mbena@ufpe.br.

Resumo - Abstract

A possibilidade de produção de hidrogênio e aromáticos a partir do gás natural tem impulsionado o estudo da reação de desidro-aromatização do metano sobre catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas como a HZSM-5. No presente trabalho, o catalisador 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 foi preparado através da co-impregnação úmida incipiente, caracterizado usando diversas técnicas e avaliado o seu desempenho em reator de leito fixo diferencial. Os testes catalíticos efetuados em tempos espaciais entre 2,38 e 5,22 g.h/L, na temperatura de 973,15 K, na pressão atmosférica e fração de 50% de metano na alimentação, evidenciam uma conversão do metano em benzeno e um seletividade em hidrocarbonetos aromáticos compatíveis com as reportadas na literatura e, principalmente, a obtenção de uma boa estabilidade do catalisador.

The possibility of hydrogen and aromatics production from natural gas has stimulated the study of the methane dehydro-aromatization over molybdenum catalysts supported in zeolites like HZSM-5. In this work, 0,5%Ru-3,0%Mo-HZSM-5 was synthesized using incipient wetness co-impregnation, characterized by different techniques and its performance was evaluated in a differential fixed bed reactor. The catalytic tests in contact times between 2.38 and 5.22 g.h/L, temperature at 973.15 K, atmospheric pressure and inlet methane molar fraction of 50 %, revealed methane conversion to benzene, selectivity to aromatics hydrocarbons compatible with that reported on the literature and mainly the obtaining of a good stability of the catalyst.

Palavras-Chave: Ru-Mo/HZSM-5, Caracterização, Desidro-aromatização do Metano, Leito Fixo Diferencial.

Introdução

A possibilidade do uso do gás natural para a produção de aromáticos e hidrogênio de alta pureza tem aumentado o interesse no estudo da desidro-aromatização não oxidativa do metano - DAM sobre catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas como a HZSM-5.

[1-8]. A formação de coque durante a reação e as baixas conversões resultantes de limitações termodinâmicas são os maiores problemas para o desenvolvimento desse processo.

No presente trabalho, catalisadores a base de molibdênio e rutênio (promotor) suportados na zeólita HZSM-5 foram preparados usando métodos descritos na literatura e caracterizados por diversas técnicas de análise. Conversão do metano em benzeno, seletividade da reação para hidrocarbonetos e a estabilidade dos catalisadores sintetizados foram avaliadas em reator de leito fixo diferencial.

Materiais e Métodos

Síntese e Caracterização de Ru-Mo/HZSM-5

O Catalisador 0,5%Ru-3%Mo/HZSM-5 foi preparado pela co-impregnação úmida com excesso de solvente de NH₄ZSM-5 (suprido pela Zeolyst International Co., Si/Al = 46 e Área Superficial = 425 m²/g) com heptamolibdato de amônio e RuCl₃ (45% Ru), ambos supridos pela Aldrich. Após a impregnação, o catalisador foi seco a 353 K e calcinado a 873 K por 12 horas. Antes da realização de cada experimento, o catalisador foi ativado *in situ* em uma corrente de H₂ por duas horas na temperatura da reação.

Procurando avaliar o impacto dos diversos procedimentos aos quais os catalisadores foram submetidos e verificar o sucesso das diversas etapas de síntese, caracterizações dos catalisadores preparados foram realizadas empregando diversas técnicas de análise.

A morfologia e tamanhos das partículas de catalisador foram determinados com auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando-se um aparelho da Jeol modelo JSM-6360. Antes de analisadas, as amostras foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono fixada em uma porta-amostra e sofreram a deposição de uma fina camada de ouro que permitiu a análise. As micrografias foram obtidas com ampliações de 1000 vezes.

A fim de verificar do grau de cristalinidade das amostras bem como a possível presença de fases contaminantes e identificar os óxidos formados pelo processo de calcinação por comparação com dados disponíveis na literatura, o catalisador foi submetido a analises por Difração de Raio X (DRX), empregando-se um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30kV e corrente de 30mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 20 entre 3 e 60 graus com velocidade de goniômetro de 2° min⁻¹ com um passo de 0,02 graus.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando KBr como agente dispersante. Para tal, pastilhas foram preparadas pela mistura de cerca de 1mg da amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir uma concentração em massa de 1 %. A mistura foi posteriormente homogeneizada com auxilio de um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton/cm², formando uma pastilha fina e translúcida.

A área superficial dos catalisadores calcinados e após 24 h de reação foram determinadas através da adsorção de nitrogênio a 77 K usando o método de BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise, cerca de 0,1 g de amostra foi pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 h visando a remoção de toda umidade da superfície do material. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na faixa de P/P_0 (P: pressão no tubo de amostra e P_0 : pressão de saturação do catalisador na temperatura da medida) entre 0,02 e 0,95 a fim de se determinar propriedades tais como área superficial, área externa e volume microporoso. A área superficial foi determinada na faixa de P/P_0 entre 0,02 e 0,30.

O catalisador após 24 h de reação também foi submetido à análise elementar de carbono e hidrogênio com o intuito de quantificar a quantidade de coque depositada.

Testes catalíticos

Para avaliar o desempenho do catalisador, reações de desidro-aromatização do metano foram conduzidas em reator de leito fixo diferencial, na temperatura de 973,15 K, na pressão atmosférica, para uma fração molar de metano na alimentação de 50% (Y_{AO} =0,50) e tempos espaciais variando entre 2,38 a 5,32 g.h/L Os produtos obtidos através da reação foram separados e analisados on-line por meio de um cromatógrafo a gás modelo trace GC ultra da Thermo Electro Corporation equipado com uma coluna Porapak S conectada a um detector de condutividade térmica, TCD em série com um detector de ionização de chama, FID. O detector de condutividade térmica foi usado para a quantificação do metano, hidrogênio, dióxido de carbono, água e argônio, este último tendo sido utilizado como padrão interno, enquanto que o detector de ionização de chama para análise de metano, etano, eteno, propano, benzeno, tolueno e naftaleno. Toda a tubulação desde a saída do reator até válvula de injeção do cromatógrafo foi mantida a 523 K a fim de se evitar a condensação dos hidrocarbonetos mais pesados.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura para o suporte comercial e o catalisador preparado mostraram que a morfologia e o tamanho das partículas do suporte foram preservados mesmo depois de submetido aos diversos métodos de impregnação do catalisador.



Figura A. Microscopia eletrônica de varredura do suporte comercial (esquerda) e do catalisador (direita) com ampliação de 1000x.

A comparação dos perfis de difração de raios-X do suporte comercial e do catalisador preparado não revelou o aparecimento de picos adicionais atribuíveis aos metais impregnados. (Figura B). Isto se deve possivelmente aos baixos teores dos metais impregnados na zeólita.

Quando comparada a intensidade dos picos abaixo de $2\theta = 10$ para HZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5 se observa uma diminuição da intensidade após a impregnação dos metais. Segundo Li et al. [5], a intensidade dos picos de baixos ângulos em DRX é sensível a presença de qualquer espécie dentro dos canais da zeólita. Os resultados aqui apresentados sugerem então que molibdênio e rutênio poderiam ter migrado para dentro dos canais da zeólita conforme já foi sugerido na literatura por diversos pesquisadores [1, 2, 4, 5, 6]. Parte destes metais poderia também estar presente no catalisador disperso sobre a superfície externa da zeólita visto que em geral, partículas menores que 3nm não podem ser detectadas por Difração de Raios-X [4,6].



Figura B. Comparação dos perfis de Difração de Raios X do suporte comercial e do catalisador preparado.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para NH₄ZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5 também não evidenciaram picos adicionais após impregnação dos metais, apenas revelou o desaparecimento da banda associada ao íon amônio (Figura C) após a calcinação do suporte, como era esperado, para obtenção da forma ácida do suporte.



Figura C. Espectros de absorção na região do infravermelho para NH₄ZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5.

Medidas de área superficial determinadas pelo método de BET (Tabela A) mostraram uma diminuição de cerca de 30 % após a impregnação dos metais quando comparada com a área do suporte comercial. Esta diminuição da área superficial poderia ser atribuída possivelmente à presença dos metais no interior dos poros e/ou ao bloqueio da entrada dos mesmos.

Observa-se também uma leve redução da área superficial observada após 24 h de reação, um pouco superior a 3 %, o que sugere uma possível presença de coque nos poros do catalisador. Uma Análise Elementar empregada nos catalisadores após 24 h de reação identificou depósito entre 53 e 100 mg de coque/g de catalisador. Vale ressaltar que o coque

não se constitui exclusivamente de carbono, apresentando também teores de hidrogênio entre 10 e 22%.

Amostra	Área Superficial
	(m^2/g)
NH ₄ ZSM-5	425
Ru-Mo/HZSM-5	290
Ru-Mo/HZSM-5 (após 24 horas de reação)	282

Tabela A. Resultado de Área Superficial determinados pelo método de BET.

Testes catalíticos

A evolução da conversão do metano em benzeno sobre Ru-Mo/HZSM-5 com o tempo de reação para diferentes tempos de espaciais, na temperatura de 973,15 K, na pressão atmosférica e para uma fração molar de metano na alimentação de 50% (Y_{AO} =0,50), está apresentada na Figura D.



Figura D. Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes tempos espaciais, T=973,15 K, P=1 atm e Y_{AO}=0,50.

Resultados de seletividade para diversos produtos em função do tempo na temperatura de reação de 973,15 K, na pressão atmosférica, para uma fração molar de metano na alimentação (Y_{AO}) de 50% e um tempo espacial de 5,22 g.h/L, estão apresentados na Figura E.

Os testes catalíticos demonstraram que além de alcançar resultados de conversão em benzeno (3 a 4,5 %) e seletividade em hidrocarbonetos aromáticos (12 a 65 %) compatíveis com aqueles relatados na literatura, entretanto o catalisador apresentou uma melhor estabilidade com o tempo de reação [1-7].



Figura E. Seletividade em diversos produtos em função do tempo sobre Ru-Mo/HZSM-5, na T=973,15 K, P=1 atm , $Y_{AO}=0,50$ e tempo espacial de 5,22g.h/L.

Conclusões

Os diversos métodos de caracterização empregados revelaram que a estrutura e morfologia do suporte catalítico HZSM-5 se mantiveram praticamente inalteradas após a impregnação dos metais. Os perfis de DRX e FT-IR não revelaram o aparecimento de picos adicionais atribuíveis aos metais impregnados. Medidas de BET revelaram uma diminuição da área superficial possivelmente à presença dos metais no interior dos poros e/ou ao bloqueio da entrada dos mesmos. Resultados obtidos na conversão do metano em benzeno (3 a 4,5 %) e seletividade em hidrocarbonetos aromáticos (12 a 65 %) foram compatíveis com os relatados na literatura, entretanto o catalisador apresentou estabilidade superior com o tempo de reação. As caracterizações do catalisador após 24 horas de reação revelaram que sua estrutura foi mantida e que os depósitos de coque na zeólita, constituem se na realidade de carbono e hidrogênio, representaram um valor menor que 10% da massa total de catalisador empregado.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da Petrobras para a realização da pesquisa e a CAPES pela concessão das bolsas de estudo.

Referências Bibliográficas

- 4. O. Rival; B. P. A. Grandjean; C. Guy, A. Sayari; F. Larachi Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 2212.
- 5. E. Iglesia; R. W. Borry III; Y. H. Kim; A. Huffsmtih J. A. Reimer J. of Phy. Chem. 1999, 103, 5787.
- 6. H. Liu; Y. Li; W. Shen; X. Bao; Y. Xu Appl. Catal. A. 2005, 295, 79.
- 7. E. Iglesia; W. Ding; S. Li; D. Meitzner J. of Phy. Chem. 2001, 105, 506.
- 8. B. Li; S. Li; N. Li; H. Chen; W. Zhang; X. Bao; B. Lin Micro. Meso. Mat. 2006, 88, 244.
- 9. Y. Lu; Z. Xu; Z. Tian; T. Zhang; L. Lin Catal. Lett. 1999, 62, 215.
- 10. L. Su, Y. Xu, X. Bao, J. Nat. Gas Chem. 2002, 11, 18.
- 11. H. Jiang; L. Wang; W. Cui; Y. XU Catal. Lett. 1999, 57, 95.

Livros Grátis

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

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 Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo