

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

Nº 104

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da reação de desidro-
aromatização não-oxidativa do
metano em reator de leito fixo
diferencial com catalisador
Ru-Mo/HZSM-12**

Aluna: Maria Helena Santos da Costa

*Orientadores: Prof. DSc. Mohand Benachour
Prof.DSc. Celmy M.B.M.Barbosa*

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

MARIA HELENA SANTOS DA COSTA

**Estudo da Reação de Desidro-aromatização não oxidativa
do Metano em Reator de Leito Fixo Diferencial com Catalisador
Ru-Mo/HZSM-12**

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^a DSc. Celmy B.M.Barbosa

Novembro/2007

C837e

Costa, Maria Helena Santos da.

Estudo da reação de desidro-aromatização não-oxidativa do metano em reator de leito fixo diferencial com catalisador Ru-Mo / HZSM-12 / Maria Helena Santos da Costa. - Recife: O Autor, 2007. xvii, 92 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.

Inclui bibliografia, Apêndice e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Desidro-Aromatização do Metano. 3. Gás Natural. 4. Modelagem Cinética 5. Ru-Mo HZSM 1. Título.

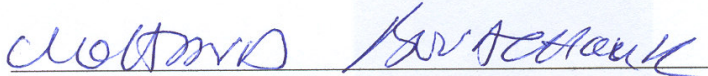
UFPE

660.2

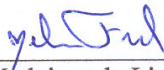
CDD (22. ed.)

BCTG/2007-159

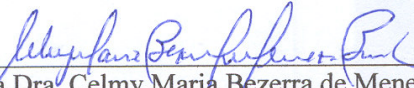
Dissertação de Mestrado defendida em 13 de novembro de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



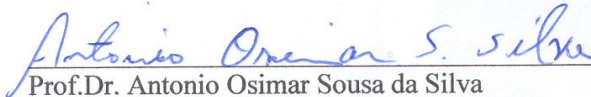
Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFAL

A meu Pai Celestial que me tem sustentado em força e sabedoria.

“Toda boa dádiva e todo dom perfeito são lá do alto, descendo do Pai das luzes, em quem não pode existir variação ou sombra de mudança, pois, segundo o Seu querer, Ele nos gerou pela palavra da verdade, para que fôssemos como que primícias das Suas criaturas.” (Epístola de Tiago 1:17,18).

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, João Batista (*in memoriam*) que me fez vislumbrar o maravilhoso mundo da leitura e do prazer em estudar.

À minha mãe, Gina, pela fortaleza de caráter e de amor que nos trouxe pelas mãos para o caminho do conhecimento do Deus de toda Paz.

Aos meus irmãos, Maristela e Leonardo e ao meu cunhado André, pelo apoio e suporte em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Mohand Benachour pelo apoio em me receber no seu projeto mesmo que minha vida profissional anterior tenha sido totalmente na indústria e pela oportunidade de aprender um pouco mais a cada dia.

À Prof. Celmy M.Barbosa pela valorosa contribuição em desvendar os gráficos e curvas das análises de caracterização e com quem compartilho a opinião de que ‘não há Engenharia Química sem a Química’.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pelas lições dadas no dia-a-dia sobre a química e na contribuição imensurável na minha formação científica.

Ao Prof. Antônio Araújo que abriu as instalações do Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo apoio na preparação de catalisadores.

Aos técnicos e profissionais dos Laboratórios de Processos Catalíticos (LPC), dos Departamentos de Engenharia Química (DEQ); da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE; do Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco, em especial ao Prof. Osmar Baraúna, pelo apoio nos procedimentos e análises realizadas.

A Marcos, técnico em eletrônica do LPC, pela paciência em me ensinar a lidar com o cromatógrafo e me atender sempre com muita presteza sempre que lhe pedi ajuda.

Aos colegas de turma, que graças ao período em que comecei, tive a grata satisfação de ter não uma, mas duas turmas de colegas. O enriquecimento diário no trato com todos, muito obrigada pela amizade sincera e suporte, principalmente nos últimos dias de tanta pressão. Aos colegas doutorandos, que sempre estiveram presentes em boas conversas, científicas ou não, em especial após os resultados da modelagem do processo. Deixo esta mensagem aos colegas e amigos:” Em todo o tempo ama o amigo, e na angústia se faz o irmão” (Provérbios 17:17).

Aos colegas do grupo de aromatização, Valdério Oliveira, José Celso de Lima, Idayana Marinho e Renato Teles.

Finalmente, a todos que um dia me ajudaram nessa caminhada por mais de dois anos, minha mais profunda gratidão.

RESUMO

As reservas de gás natural são consideradas uma importante fonte de energia e matéria-prima para as indústrias químicas e petroquímicas. Portanto, a conversão catalítica do metano, principal componente do gás natural, se apresenta de grande interesse. Entre os muitos diferentes processos catalíticos, a desidro-aromatização do metano (DAM) sob condições não-oxidativas tem emergido como uma rota potencial para a produção de aromáticos (principalmente benzeno e tolueno) e hidrogênio. O principal obstáculo do processo de DAM está nas limitações termodinâmicas da reação e na severa desativação do catalisador. Molibdênio suportado em zeólitas ácidas permanece entre os catalisadores mais promissores e a adição de um segundo metal promotor se mostrou capaz de melhorar a atividade/estabilidade do catalisador e a seletividade em benzeno. No presente trabalho foi sintetizado catalisador Ru_Mo/HZSM-12, adotando o método de impregnação sucessiva com excesso de solvente, e caracterizado utilizando várias técnicas entre as quais Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura – Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho usando Transformada de Fourier (FT-IR), Área Superficial pelo Método BET e Análises Termogravimétricas. Testes catalíticos foram realizados a 973 K, 1 atm e tempos espaciais variando entre 2878 e 4490 g.h/m³. Os resultados de DRX mostram que o método de preparação da zeólita ZSM-12 foi efetivo e apontam também para uma estrutura robusta de catalisador preparado, mesmo sendo submetido a severas calcinações durante os procedimentos de síntese. Não foram detectados picos adicionais nos espectros de DRX e FT-IR após impregnação Ru/Mo. Os materiais contendo metais, Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12 apresentam uma redução na área superficial uma vez comparada à zeólita HZSM-12 e observa-se também um aumento da área superficial para a amostra Ru_Mo/HZSM-12 em comparação à Mo/HZSM-12. Os perfis de conversão do metano em benzeno em função do tempo, para diferentes tempos espaciais, são semelhantes e identificam três etapas bem distintas: uma etapa inicial, chamada de Indução, seguida de uma etapa de estabilização do valor de conversão de metano em benzeno (X_B) e uma etapa final caracterizada pela queda de consumo de metano. O aumento do tempo espacial conduziu a um aumento da conversão do metano para benzeno no estado estacionário. As conversões X_B foram baixas e atingiram valores entre 0,12 e 0,28%. Os dados experimentais de taxa de formação de benzeno foram ajustados de acordo com um modelo fenomenológico, semelhante ao proposto por Rival et al. (2001), considerando apenas a reação reversível principal formando exclusivamente benzeno e hidrogênio, desprezando a formação de outros aromáticos (tolueno) e os depósitos de carbono. O valor otimizado para a constante cinética do modelo, k_1 , foi estimado a $20,85 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ mol /g.h.atm, ordem em relação ao metano, α a $-0,10 \pm 0,2$; ordem em relação ao benzeno, β a $1,5 \pm 0,1$ e ordem em relação ao hidrogênio, γ a $-1,5 \pm 0,1$. As incertezas associadas à avaliação dos parâmetros do modelo aplicado podem ser atribuídas a dificuldades relacionadas à medida das baixas concentrações de benzeno e significativa formação de coque durante o estado estacionário da reação.

PALAVRAS-CHAVE:

Desidro-aromatização do metano, Ru-Mo/HZSM-12, Gás Natural, Modelagem Cinética.

ABSTRACT

Natural gas reserves are considered an important source of energy and raw material for the chemical and petrochemical industries. Therefore, the catalytic conversion of methane, which is the main component of natural gas, has been shown of great interest. Among the different catalytic processes, the de-hydro-aromatization of methane (DAM) under no-oxidative conditions has been emerged as a potential route to the production of aromatic (mainly benzene and toluene) and high-purity hydrogen. The main obstacle for implementing of DAM process is its thermodynamics limitations and catalyst severe deactivation. Molybdenum catalysts supported in acidic 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%Mo/HZSM-12 catalysts were synthesized by the method of successive impregnation with excess of solvent and characterized using several techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy – Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX), Infrared Spectroscopy with Fourier Transformed (FT-IR), Surface area by BET method and Thermogravimetry Analysis. Catalytic tests were carried out at 973K, pressure at 1 atm and at contact times between 2878 to 4490 g.h/m³. The DRX analysis results pointed to a bulk structure of the as-synthesized catalyst, even though it was submitted to severe calcinations during the synthesis procedures. Extra-peaks at DRX and FT_IR specters were not detected after Mo and Ru impregnation. The materials with metals, Mo/HZSM-12 and Ru_Mo/HZSM-12, had demonstrated a decreasing at surface area comparing to HZSM-12 zeolite and it was observed that an increasing at Ru_Mo/HZSM-12 sample's area while compared to Mo/HZSM-12. Methane into Benzene conversion profiles by time of stream, for several contact times are equal and it can be identified three different stages: the beginning stage also called Induction, followed by a stage of stabilization of methane into benzene conversion (X_B) value and a final stage characterized by methane conversion fell. The increasing of contact times had led to an increasing for the methane into benzene conversion at steady stage. The values of X_B were low and reached values among 0,12 and 0,28%. Experimental data of benzene formation rate were adjusted in agreement with a phenomenological model, similar to the one proposed by Rival et al.(2001), considering only the main reversible reaction which exclusive products are Benzene and Hydrogen, despising others aromatics formation (Toluene) and the carbon deposits. The optimized value for the model kinetic constant, k_1 , was estimated at $20,85 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$, methane related order, α at $-0,10 \pm 0,2$; benzene related order, β at $1,5 \pm 0,1$ and hydrogen related order, γ at $-1,5 \pm 0,1$. The uncertainty associated for the validation of parameters from the adopted model may be attributed to difficulty related to low concentrations measurements of benzene and a meaningful formation of coke during the steady stage of reaction.

KEY-WORDS: Methane dehydro-aromatization, Ru-Mo/HZSM-12, Natural Gas, Kinetic modeling.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
NOMENCLATURA	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Zeólita – Histórico e principais características	4
2.1.1. Histórico	4
2.1.2. Principais características	4
2.2. Características da Zeólita – ZSM-12 –	7
2.3. Difusão em canais unidimensionais – Difusão fila única	10
2.4. Desidro-aromatização do Metano (DAM)	13
2.4.1. Influência do Suporte Catalítico	14
2.4.2. Influência da razão Si /Al	16
2.4.3. Influência da natureza dos metais de transição	19
2.4.4. Mecanismo reacional e modelagem cinética	23
2.4.4.1. Mecanismo reacional	23
2.4.4.2. Modelagem cinética	26
2.4.5. Desativação do Catalisador	29
2.4.5.1. Mecanismo de formação do coque na DAM	31
2.4.5.2. Inibição da Formação de Coque	32
3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36
3.1. Preparação do catalisador Ru_Mo/HZSM-12	36
3.1.1. Síntese do Suporte, HZSM-12	36
3.1.2. Síntese da Zeólita ZSM-12	36
3.1.3. Troca Iônica da zeólita NaZSM-12 com NH ₄ ⁺	37
3.1.4. Decomposição da zeólita NH ₄ ⁺ ZSM-12	38
3.1.5. Impregnação de metais no suporte HZSM-12	39
3.2. Caracterização do catalisador	39
3.2.1. Difração de raios-X	40
3.2.2. Caracterização textural – Método de BET	40
3.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	41
3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	41
3.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	42
3.2.6. Análise Elementar	43
3.2.7. Análises Termogravimétricas	43
3.3. Testes catalíticos	44
3.3.1. Análises Cromatográficas	45
3.3.1.1. Equações Utilizadas nos Cálculos dos Resultados das Análises	45
3.3.2. Procedimento Experimental	46
3.3.3. Definição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Caracterização dos catalisadores	49
4.1.1. Difração de raios-X (DRX)	49
4.1.2. Caracterização textural pelo método do BET.	53
4.1.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raio -X	55
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.1.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	57

4.1.6.	Análise Termogravimétricas (TG/DTA)	59
4.1.7.	Análise Elementar	63
4.2.	Testes Catalíticos	64
4.2.1.	Efeito do tempo espacial	66
4.2.2.	Efeito da fração molar de metano na alimentação	69
4.2.3.	Efeito da temperatura	70
5.	MODELAGEM CINÉTICA	71
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	73
6.1.	Conclusões	73
6.2.	Perspectivas	75
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS		84

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 - Características da ZSM-12 (Luna & Schuchardt, 2001).	7
Tabela 2.2 - Principais trabalhos sobre a síntese de ZSM-12 com diferentes direcionadores.	8
Tabela 2.3 - Influência do suporte na DAM a T= 700°C (Cavalcanti Filho, 2007).	15
Tabela 2.4 - Efeito da natureza do suporte zeolítico impregnado com molibdênio sobre a conversão de metano em benzeno (Zhang et al.,1999b).	16
Tabela 2.5 - Efeito da razão Si/Al no desempenho da DAM sobre Mo/HZSM-5 a 700 °C, 1 atm e GHSV = 1000 h ⁻¹ (Shu et al., 1999).	17
Tabela 2.6 - Efeito da Razão Si/Al (Zhang et al., 1998).	18
Tabela 2.-7 - Influência da fase metálica depositada na HZSM-5 sobre a conversão do metano em benzeno.	19
Tabela 2-8 - Efeito do metal promotor adicionado ao catalisador 2%Mo/HZSM-5 sobre o desempenho da reação de desidro-aromatização do metano	22
Tabela 2-9 - Parâmetros obtidos por Rival et al. (2001) para o modelo fenomenológico (Equação 2.13) proposto pelos autores.	27
Tabela 2.-10. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo proposto por Iliuta et al. (2003) para diferentes temperaturas.	29
Tabela 4.1-Resultados da caracterização textural da zeólita HZSM-12 e dos catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12	54
Tabela 4.2 - Elementos identificados através da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X.	56
Tabela 4.3 – Bandas espectrais obtidas por FT-IR para a zeólita HZSM-12.	58
Tabela 4. 4 - Resultados de Análise Elementar versus Tempo Espacial para o catalisador Ru_Mo/HZSM-12, após reação com 24h de duração.	63

Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos para o modelo (Equação 5.2) adotado neste trabalho	71
Tabela A-1 – Parâmetros ajustados para o cálculo de ΔC_p Temperatura padrão 25°C	86
Tabela C-1 – Planejamento de Ensaios para avaliar a influência do tempo espacial na conversão em benzeno.	90
Tabela C-2 – Ensaios Seleccionados para Análise e Determinação de Constantes Cinéticas.	90
Tabela C-3 – Valores Calculados pelo Modelo.	91
Tabela C-4. Dados obtidos em reação DAM com tempo espacial de 4490 gcat.h/m ³	92

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 - Transporte e reação em Canais Unidimensionais (Luna & Schuchardt, 2001).	7
Figura 2-2 - Projeção da estrutura de armação da ZSM-12 (MTW). Poros elípticos com anéis de 12 membros cujo diâmetro de 5,6-5,9Å. Os sinais (+) e (-) indicam a orientação dos sorbatos conforme análise estrutural (Kinski et al., 2002).	8
Figura 2.3 - Obtenção da forma ácida da zeólita	17
Figura 2.4 - Sítio ativo de Brønsted (SABr) da estrutura das zeólitas (Sinfelt, 2000).	18
Figura 2.5 - Efeito do teor do molibdênio impregnado na HZSM-5 sobre a conversão do metano e o rendimento em benzeno. T = 725 °C, vazão = 1,5 x 10 ⁻³ m ³ (STP)/g.h (Skutil & Taniewski, 2006).	20
Figura 2-6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de ZSM-12 calcinada. (A) com temperatura de 550 °C na escala de 1µm e em (B) com temperatura 850 °C na escala de 500nm (Gopal et al., 2005).	31
Figura 2.7 - Ln(taxa de conversão do metano) em função do tempo, com uso 4%Mo silanado-HZSM-5 (4MoSi) e 4%Mo-HZSM-5 (4Mo) (Iglesia et al., 2002)	34
Figura 2.8 – Influência da adição de C ₂ H ₆ na taxa de formação do benzeno, naftaleno e coque. T = 725 °C, p = 3 atm, Massa de catalisador = 0,300 g, Vazão do metano=2700 x 10 ⁻⁶ m ³ /g _{cat} /h (Chu & Fali, 2003).	34
Figura 2.9 - Desempenho catalítico de 4,5%Mo/HZSM-5, fresco e regenerado sucessivamente uma (1ª Reg), duas (2ª Reg) e três (3ª reg.) regenerações com ar. Condições de operação: T = 725°C, vazão = 1500 x 10 ⁻⁶ m ³ /g.h (Skutil & Taniewski, 2006)	35
Figura 3.1 – Reação de troca iônica na estrutura da zeólita.	37
Figura 3.2 – A - Sistema de refluxo utilizado para troca iônica. B – Esquema do sistema. 1,2- entrada/saída de água de refrigeração; 3-balão de fundo chato; 4- Suspensão da zeólita na solução de cloreto de amônio; 5-agitador magnético com aquecimento; 6-termômetro.	38
Figura 3.3 - Esquema da montagem realizada para execução dos testes catalíticos. 1- Cromatógrafo, 2-Reator, 3-Forno, 4-Cilindros dos gases, 5-Válvula de 6 vias do cromatógrafo, 6-Válvula agulha, 7-Manômetro com água, 8-Computador para receber dados de análises, 9-Computador para monitorar controladores, C-1,C-2,C-3- Controladores de Vazão. Linha em Vermelho: aquecida por manta (T = 230°C).	45
Figura 4.1 – Difractogramas de raios-X da zeólita padrão ZSM-12, da zeólita NaZSM-12 não calcinada e calcinada.	50

Figura 4.2 - Difratoogramas de raios-X da zeólitas NH ₄ ZSM-12 e HZSM-12.	51
Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da zeólita HZSM-12 padrão (Silva, 2004).	51
Figura 4.4 - Difratoogramas de raios-X da zeólita HZSM-12 e dos catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12.	52
Figura 4.5 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C da zeólita HZSM-12.	53
Figura 4.6 – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ru_Mo/HZSM-12.	54
Figura 4.7 - Espectro de energia dispersiva para o catalisador Ru-Mo/HZSM-12	56
Figura 4.8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador Ru_Mo/HZSM-12. Ampliação 2000x.	57
Figura 4.9 – Espectros do Infravermelho com transformada de Fourier para a zeólita HZSM-12, catalisadores Mo/HZSM12 e Ru_Mo/HZSM-12.	58
Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ZSM-12 não calcinada mostrando a remoção do direcionador orgânico MTEA (Silva, 2004).	60
Figura 4.11 – - Curvas termogravimétricas TG/DTA do suporte MoHZSM-12 não calcinado	61
Figura 4.12 – - Curvas termogravimétricas TG/DA do catalisador Ru_MoHZSM-12 não calcinado.	62
Figura 4.13 – - Curvas termogravimétricas TG/DTA do catalisador Ru_MoHZSM-12 após reação.	62
Figura 4.14 – Mecanismo proposto para as reações envolvidas no processo de formação do coque durante a DAM (Cavalcanti Filho, 2007).	64
Figura 4.15 – Curva de conversão do metano em reação DAM T=700°C, p=1atm, Y _{A0} =0,5 e τ= 3906 g.h/m ³	65
Figura 4-16 - Conversão do metano em benzeno em função do tempo para tempo espacial de 2878 gcat.h/m ³ , Y _{A0} = 0,50, T=700°C e pressão atmosférica.	66
Figura 4.17 - Conversão do metano em benzeno em função do tempo para tempo espacial de 3705 gcat.h/m ³ , Y _{A0} = 0,50, T=700°C e pressão atmosférica.	67
Figura 4.18 – Conversão do metano em produtos carbônicos em função do tempo para tempo espacial de 4250 gcat.h/m ³ ; Y _{A0} = 0,50; T=700°C e Pressão Atmosférica.	67
Figura 4-19 – Conversão do metano em produtos carbônicos em função do tempo para tempo espacial de 4490 gcat.h/m ³ ; Y _{A0} = 0,50; T=700 °C e Pressão Atmosférica.	68

Figura 4.20- Conversão do metano em benzeno obtida no estado estacionário em função do tempo espacial a $T = 700^{\circ}\text{C}$ e $Y_{A0} = 0,50$.	68
Figura 4.21 - Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes frações molares de metano na alimentação a $T = 700^{\circ}\text{C}$ e $\tau_w = 346 \text{ g.h/m}^3$.	69
Figura 4.22 – Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes temperaturas, $\tau_w = 4200 \text{ g.h/m}^3$, $Y_{A0}=0,50$, $P=1\text{atm}$	70
Figura 5.1 – Comparação dos valores de taxa de formação de benzeno experimental e prevista pelo modelo adotado	72
Figura C.1 – Cromatograma de reação DAM, catalisador Ru-Mo/HZSM-12; Tempo espacial = 346 gcat.h/m^3	92
Figura C.2 – Cromatograma de reação DAM, catalisador Ru_Mo/HZSM-12; Tempo espacial = 3906 gcat.h/m^3	92

NOMENCLATURA

SÍMBOLOS LATINOS

Símbolo	Descrição	Unidade
A,B,C,D	Coefficientes do polinômio capacidade calorífica em função da temperatura	-
A_i	Área do composto i obtida pela integração do cromatograma	-
C_i	Concentração molar do componente i	mol/m ³
C_p	Capacidade calorífica	J/mol
E	Energia de Ativação	kJ/mol
f_i	Fator de resposta da padronização do composto i	-
F_i	Vazão Molar do Componente i	mol de i/h
F_T^g	Fluxo molar total no reator em g (entrada/saída) do reator	mol/h
$H_{f,j}^0$	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	-
k_2	Constante de velocidade da reação do metano baseado na reação superficial como etapa controladora	mol/g.h.atm
M_i	Massa molar da espécie i	g/mol
N_i	Número de átomos de C por molécula de i	-
P	Pressão	atm
P_i	Pressão parcial do componente i	atm
Q	Vazão Volumétrica	m ³ /h
$-r_{CH_4}$	Taxa de consumo de Metano por unidade de massa de catalisador	mol/gcat.h
r_i	Taxa de formação de i por unidade de massa de catalisador	mol/gcat.h
R	Constante universal dos gases	J/m ³ .mol
S_i	Seletividade do composto i	-
VS	Velocidade Espacial (Q/W)	m ³ /h/g
T	Temperatura	°C
y_i^E	Fração Molar do Composto i no detector E do cromatógrafo	-
Y_{A0}	Fração Molar de Metano na Alimentação	-
W	Massa de catalisador	gcat
X_B	Conversão do metano em benzeno	-
X_T	Conversão total do metano	-
\bar{X}	Conversão média em benzeno	-

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade
α	Ordem parcial aparente do metano	-
β	Ordem parcial aparente do benzeno	-
γ	Ordem parcial aparente do hidrogênio	-
θ	Ângulo de incidência de feixe de raios-X	°
ΔC_p	Varição da Capacidade Calorífica da Reação	J/mol
ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs da Reação	J/mol
ΔH	Varição da Entalpia da Reação	J/mol
Θ_j	Fração de sítios ativos do composto j	-
τ	Razão entre temperatura da reação pela temperatura padrão	
τ_w	Tempo de residência/Espaciais	g.h/m ³

SIGLAS

BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
CPMAS	<i>Cross Polarization magic Angle Spinning</i> (Rotação do Ângulo Mágico por Polarização Cruzada)
DAM	Desidro-aromatização do Metano/ <i>Methane de-hydro-aromatization</i>
DRX	Difração de Raio-X
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X)
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionização de Chama)
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i> (Velocidade Espacial Horária de Gás)
GN	Gás Natural
GTL	<i>Gas to Liquid</i>
HRELLS	<i>High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia de Ionização de Alta Resolução)
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
REDOR	<i>Rotational Echo Double Resonance</i> (Ressonância Dupla Eco Rotacional)
SABr	Sítio Ácido de Brönsted
SALw	Sítio Ácido de Lewis
STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i> (Condição Padrão de Temperatura e Pressão)
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector de Condutividade Térmica)
TMI	<i>Transition Metal Ion</i> (Íon de Metal de Transição)
TPD	Temperatura Programada de Dessorção
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análises Termogravimétricas)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X)

1. INTRODUÇÃO

A grande redução da disponibilidade do petróleo anunciada para as próximas décadas, associada à preocupação da redução das emissões de gases responsáveis pelo aquecimento global, faz com que a atenção se volte para o uso de gás natural como matéria-prima para produção de combustíveis alternativos (Lu et al., 1999; Heinrichs & Kleinbach, 2002; Rival et al., 2001). Neste contexto, está ocorrendo a passagem da chamada era dos combustíveis fósseis para uma nova era, onde se destaca o uso de combustíveis renováveis e mais limpos. Durante esta transição, a produção de hidrogênio e hidrocarbonetos líquidos a partir do gás natural deverá exercer um importante papel (Xu et al., 2003).

O hidrogênio é considerado um combustível ecologicamente correto, pois não produz gases tóxicos após a sua combustão, mas vapor de água. Junto a outros combustíveis mais limpos, entre os quais o etanol e o biodiesel, alternativos aos combustíveis fósseis, terão grande aceitação nos mercados consumidores na era pós-petróleo. Hoje, praticamente todos os grandes fabricantes possuem um ou mais veículos, em diferentes estágios de desenvolvimento e testes, de diferentes tamanhos e modelos, movidos a células combustíveis. As duas tecnologias que estão em adaptação aos veículos automotores são: i) a célula combustível que após reação química induzida produz eletricidade; tal tecnologia está sendo testada nos carros dos correios nos Estados-Unidos; ii) Tecnologia de dois tanques, um de gasolina e outro de hidrogênio, que funcionam no sistema “Flex” exclusivista, ou seja, um de cada vez. No Brasil, no último Salão do Automóvel, que ocorreu na cidade de São Paulo, foi exibido um modelo de carro móvel a hidrogênio, pronto para início dos testes no trânsito brasileiro (Jornal Folha de São Paulo, 2007). Neste contexto, uma das maiores preocupações dos especialistas é a ampliação da disponibilidade de hidrogênio (Wald, 2004).

Trabalhos de pesquisa evidenciam que processos para produção de hidrogênio puro são de alto custo, ou têm baixa disponibilidade, comparando-se com fontes renováveis como solar, eólica ou hidroelétrica, ou então liberam grandes quantidades de CO₂, causadores do efeito estufa (Wald, 2004). Diante deste contexto, a produção de hidrogênio a partir do gás natural se torna uma alternativa promissora e viável. Entretanto, as maiores reservas de gás natural estão localizadas em áreas remotas, exemplo disso, a região amazônica do Brasil. Nestas condições, a exploração se torna dispendiosa devido aos altos custos de transporte, estes podem ser reduzidos pelo desenvolvimento de processos de conversão do gás natural *in-situ* para produção de compostos líquidos 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, em condições oxidativas 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).

Recentemente, a reação de desidro-aromatização do metano – DAM, em condições não oxidativas, com produção hidrogênio de alta pureza e de hidrocarbonetos superiores, principalmente aromáticos, vem recebendo atenção especial (Hamid et al., 2000). A co-produção dos aromáticos, usualmente obtidos pela reforma do petróleo, é valiosa visto o uso desses compostos em setores tradicionais da indústria química e química fina, (Scharff e Perrin, 1993).

A DAM é uma reação endotérmica que induz severas limitações termodinâmicas, pois abaixo de 700°C, a conversão alcançada não ultrapassa os 12% (Rival et al., 2001). Todavia, 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 relatou a desidro-aromatização do metano para a produção de benzeno e hidrogênio sobre molibdênio suportado na zeólita HZSM-5. A alta seletividade alcançada pelo Mo/HZSM-5 se deve a chamada seletividade pela forma (Zeng et al., 1998). Esta seletividade deve-se ao fato de os 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 estruturais (Guisnet & Ribeiro, 2004). A utilização de um metal de transição (Cr, Cu, Fe, Ni e principalmente Mo) como fase ativa proporciona aos catalisadores maior reatividade e seletividade para produção dos aromáticos, principalmente o benzeno, enquanto a introdução de um segundo metal, tal como Pd, Pt, Ru, Ir, melhora a reatividade e estabilidade dos mesmos (Rival et al., 2001).

O estudo das características dos catalisadores utilizados na DAM demonstra que catalisadores suportados em HZSM-12 também apresentam grande possibilidade de aplicação

na reação de aromatização de metano por apresentarem poros com dimensões semelhantes aos da HZSM-5, diâmetro de poros muito próximos ao diâmetro dinâmico da molécula do benzeno, possuindo, no entanto, canais internos mais lineares, estrutura unidimensional, sendo provável que haja menor formação e/ou acúmulo de coque no catalisador.

O presente trabalho de pesquisa trata da desidro-aromatização do metano sob condições não-oxidativas utilizando os metais Mo (catalisador) e Ru (promotor) impregnados sucessivamente sobre o suporte zeolítico HZSM-12. O estudo global envolve as etapas sucessivas seguintes: preparação dos catalisadores, caracterização destes aplicando várias técnicas de investigação e realização de testes catalíticos em reator diferencial de leito fixo com diferentes condições operacionais, com análise do efeito do tempo espacial e da temperatura sobre a conversão do metano. A parte final desse trabalho consiste na elaboração de um modelo cinético fenomenológico capaz de representar satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos durante a DAM, necessário para o dimensionamento do reator e estudos futuros de simulação, extrapolação e controle do processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Zeólita – Histórico e principais características

2.1.1. Histórico

O nome zeólita provém do grego: *Zein* – ferver e *lithos* – pedra, pedra que ferve. Este termo foi criado no século XVIII pelo mineralogista sueco Axel Crönsted. O pesquisador observou a seguinte característica: ao aquecer esses minerais, as pedras começavam a saltar. Crönsted não chegou a concluir que essas pedras ‘ferviam’ por causa da evaporação de água armazenada nos microporos (Luna & Schuchardt, 2001).

Existem aproximadamente 150 tipos de zeólitas sintetizadas e 48 de ocorrência natural (Guisnet & Ribeiro, 2004). As zeólitas são basicamente alumino silicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituídas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A razão do total de alumínio e silício para o oxigênio é de aproximadamente 1:2. Outros íons positivos também podem formar esse tipo de estrutura, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} . Os materiais zeolíticos são também conhecidos como peneiras moleculares e são utilizados numa grande variedade de processos, sejam de separação ou de catálise (Rosinski & Rubin, 1974). Os usos mais comuns das zeólitas estão ligados aos tratamentos da água através de troca iônica, desde a purificação até o abrandamento de água dura. Na química, as zeólitas são utilizadas para separar moléculas (selecionando-as por tamanho, polaridade ou forma), funcionando como “armadilhas” (*traps*) para determinadas moléculas ou como catalisadores por confinamento de moléculas em espaços internos (sistema de canais) onde sítios ativos provocam reações químicas.

2.1.2. Principais características

Guisnet & Ribeiro (2004) descrevem as principais características que determinam as propriedades catalíticas das zeólitas e são as seguintes:

- 1- O grau de perfeição da estrutura cristalina;
- 2- A composição química global e a composição da malha elementar (Si, O, Al, cátions);
- 3- O tamanho e a formas dos cristalitos;
- 4- As propriedades de adsorção; e
- 5- A natureza, localização, concentração e força dos centros ativos (tipo Lewis ou Brönsted).

A composição global é feita por dissolução completa da amostra e utilizando espectroscopia de absorção atômica. A análise de superfície (devido à não-conformidade na distribuição dos elementos) é realizada por espectroscopia de fótons-elétron (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Para a malha elementar se faz uma determinação do número de átomos de Si e Al na rede. A composição média das malhas determina as propriedades catalíticas das zeólitas, sendo a atividade das mesmas freqüentemente relacionada à carga protônica. Esta última, por sua vez, depende da concentração de alumínio na rede (ou razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e da taxa de permuta catiônica.

É da dimensão e forma dos cristais que depende a seletividade da zeólita. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica usualmente usada para caracterização da forma e do tamanho dos cristais. A largura dos picos dos espectros de difração de raios-X (DRX) permite igualmente estimar o tamanho médio dos cristais.

A adsorção é analisada pelo traçado da isotérmica de adsorção de nitrogênio (N_2). A adsorção de moléculas de diferentes tamanhos permite estimar a dimensão das aberturas dos poros: moléculas com diâmetro cinético inferior ao da abertura dos poros podem penetrar no interior destes. A temperatura de adsorção pode afetar os resultados, logo é interessante operar a temperaturas próximas da temperatura da reação em estudo. Se as isotermas de adsorção dão informação essencial sobre a porosidade, os dados cinéticos, em especial os coeficientes de difusão permitem detectar fenômenos de limitação de acesso e de obstrução de poros durante as etapas de preparação dos catalisadores.

Os centros ácidos são classificados em duas categorias: Centros de Brønsted (protônicos, SABr) e Centros de Lewis (SALw). Uma informação geral sobre a acidez pode ser obtida através da adsorção de moléculas básicas. Esta análise não diferencia os SABr dos SALw. Pode-se fazer uma análise de espectroscopia por absorção de infra-vermelho (*Infrared*, IR) após a adsorção da piridina ou amônia, e permite-se distingui-los e assim a análise pode ser mais específica. Uma caracterização completa da acidez requer a determinação quantitativa das concentrações de SABr e SALw, assim como uma estimativa da sua força ácida. Deve-se observar que quanto maiores as temperaturas necessárias para a desorção da piridina, mais fortes serão os centros ácidos. Outrossim, quanto maior é a razão Si:Al, menor é o número de centros capazes de adsorver quimicamente a piridina. Para os centros hidro/desidrogenantes (metálicos), característicos dos catalisadores bifuncionais, são utilizadas várias técnicas tais como: Microscopia Eletrônica de Transmissão, Adsorção química, Difração de Raios-X e Reação de superfície (Guisnet & Ribeiro, 2004).

Existem duas maneiras de se alterar as propriedades físico-químicas das zeólitas:

1. Através de modificações pós-síntese por processos tais como: troca iônica, tratamento com soluções diluídas de ácidos inorgânicos ou calcinação em presença de vapor (métodos dealuminizantes) e adição de outros elementos através da impregnação no estado sólido (mistura mecânica), seguida por calcinação do precursor do elemento;
2. Através de modificações durante a síntese, sendo estas feitas com as seguintes variáveis-chaves: composição da mistura de reação; materiais precursores; adição de outros elementos além do Si, Al, e Na; temperatura e tempo de cristalização (Araújo et al., 2005).

O mecanismo de reatividade dos catalisadores zeolíticos pode ser explicitado através dos seguintes fatores:

1. Só moléculas menores de uma dada dimensão (limitação dos poros) conseguem penetrar na estrutura cristalina;
2. A presença de grupos fortemente ácidos permite iniciar as reações envolvendo íons carbânions;
3. Os campos eletrostáticos fortes na vizinhança dos cátions podem ativar as moléculas reagentes.

A estabilidade do catalisador é fundamental. Pode ser determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela resistência aos diversos processos de desativação, entre os quais destaca-se a sinterização. Tais processos são tanto mais rápidos quanto menores forem as partículas e maior a temperatura. Para que haja um maior controle para evitar tal processo no catalisador, deve-se operar o sistema com temperatura abaixo da chamada Temperatura de Tamman, calculada através da relação da temperatura do ponto de fusão da substância dividida por dois. Nessa temperatura a mobilidade dos íons no interior do sólido torna-se apreciável.

Outra ação para impedir a sinterização do catalisador com a conseqüente diminuição de atividade e seletividade do catalisador, consiste em suportar a fase ativa sobre um material refratário, tal, por exemplo, Al_2O_3 , SiO_2 , MgO (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

A dimensionalidade do sistema de canais internos das zeólitas pode determinar a susceptibilidade à desativação por obstrução dos mesmos. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em três dimensões é maior do que um sistema unidimensional e, portanto menor a probabilidade de bloqueio. Um esquema simplificado de como pode ocorrer à difusão nos canais unidimensionais é apresentado na Figura , em que M representa um sítio ativo no interior do canal onde uma reação é catalisada (Luna & Schuchardt, 2001).

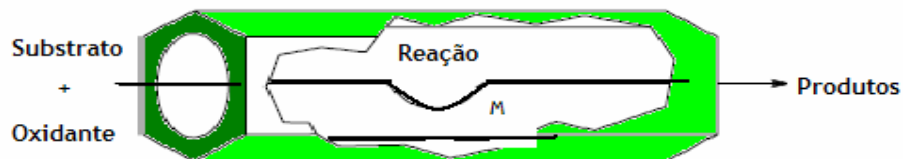


Figura 2.1 - Transporte e reação em Canais Unidimensionais (Luna & Schuchardt, 2001).

2.2. Características da Zeólita – ZSM-12 –

A zeólita ZSM-12 é útil no craqueamento e hidrocrackeamento de alcanos. Em alguns processos, o material apresenta atividade catalítica acentuada, tais como: redução do ponto de liquefação de parafinas, isomerização de n-parafinas e naftenos, polimerização de compostos contendo olefinas ou carbono acetilênico - carbono ramificado (isobutileno, buteno-1), reforma, alquilação, isomerização de aromáticos polialquil substituídos. A zeólita ZSM-12 tem excepcional seletividade na conversão de hidrocarbonetos, que permite obter alta percentagem dos produtos almejados relativo ao total de produtos, quando comparado com outros catalisadores zeolíticos (Rosinski & Rubin, 1974).

Uma das principais características da ZSM-12 é possuir uma grande área de sítios ativos e fornecer o tamanho exato para a formação do benzeno, visto que os seus poros têm as mesmas dimensões das moléculas do aromático (Gopal et al., 2005). Algumas características essenciais da zeólita ZSM-12 estão listadas na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Características da ZSM-12 (Luna & Schuchardt, 2001).

Tamanho do Microporo	Médio
Diâmetro do Poro	5,5 x 6,2Å
Símbolo estrutural	MTW
Dimensionalidade do sistema de canais	Unidimensional

A moldura microporosa da ZSM-12 constrói um sistema de poros unidimensional, limitado por doze anéis-membros (compostos de íons tetraédricos de Si-O-Al), apropriado para a inserção de moléculas orgânicas polarizadas. Os cristais são carregados homoganeamente. A forma elíptica do poro mantém as moléculas planas quase rígidas, sem espaço para a livre rotação ao longo do eixo da molécula, conforme pode ser observado na Figura 2.2 (Kinski et al., 2002).

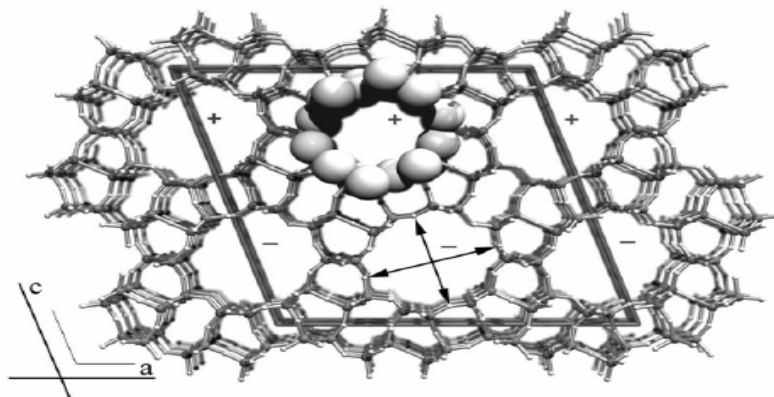


Figura 2-2 - Projeção da estrutura de armação da ZSM-12 (MTW). Poros elípticos com anéis de 12 membros cujo diâmetro de 5,6-5,9Å. Os sinais (+) e (-) indicam a orientação dos sorbatos conforme análise estrutural (Kinski et al., 2002).

Outra característica importante da ZSM-12 é que a mesma possui habilidade de ser termicamente estável mesmo sob temperaturas altas e/ou em presença de vapor a altas temperaturas. O processo de craqueamento é acompanhado por numerosas reações laterais complexas tais como aromatização, polimerização e alquilação. Como resultado evidente dessas reações há deposição de compostos carbonáceos no catalisador, chamado de coque, que causa diminuição na taxa de conversão dos reagentes e/ou na seletividade de produtos formados (Rosinski & Rubin, 1974). Todavia, estudos de literatura, envolvendo esse aspecto específico da ZSM-12, indicam que a mesma possui uma boa resistência ao coqueamento até mesmo sob severas condições de processos e fornece um rendimento mais elevado do que isômeros ramificados em reações de hidro-isomerização (Gopal et al., 2002). Outro aspecto importante da zeólita ZSM-12 é a sua estabilidade térmica que é de grande contribuição para a sua regeneração por queima do coque em atmosfera de gás oxidante (Rosinski & Rubin, 1974).

Gopal et al. (2002) estudaram o comportamento dos catalisadores Pt/H-zeólitas (Y zeólita, zeólita beta, mordenita, LTL e ZSM-12) durante a hidroconversão do pentano. O teor de coque depositado nas zeólitas foi fortemente relacionado à atividade inicial da função

ácida, com os mais ativos catalisadores tendo o maior teor de coque. No entanto, essa tendência não foi seguida pela ZSM-12, a qual mostrou um comportamento formato-seletivo que restringiu o depósito de coque mais resistente (os anéis poli - aromáticos) numa maior extensão do período de reação.

As zeólitas ZSM-12 podem ser usadas tanto na forma alcalina, seja na forma sódica [Na_ZSM-12]; ou na forma amoniacal [NH₄_ZSM-12], ou em combinação dessas formas com um componente hidrogenante tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, rênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou um metal nobre como platina ou paládio, sendo esse último para cumprir a função de desidrogenante (Rosinski & Rubin, 1974). Há relatos recentes da utilização de terras-raras tais como cério, hólmio e samário que conferiram às zeólitas ZSM-12 maior estabilidade térmica e atividade catalítica em várias reações de interesse para a indústria petroquímica. Os efeitos positivos dos elementos de terra rara nas propriedades de peneiras moleculares podem ser relacionados à geração de um gradiente de campo elétrico suficientemente forte para dissociar água adsorvida, assim como prover acidez na superfície devido à formação de ligações terra rara-oxigênio (Pedrosa et al., 2006a). Tais componentes podem ser dosados nas zeólitas por troca iônica ou impregnação. A impregnação pode ocorrer na superfície da zeólita ou nos canais internos do sistema poroso.

A síntese da zeólita ZSM-12 é resumidamente efetuada por uma solução contendo cátions de um direcionador e soda cáustica, óxido de alumínio, óxido de silício e água. O direcionador é responsável pela geração dos sistemas de canais internos nas zeólitas e o seu custo é o elemento determinante na composição do custo global do processo de síntese desses materiais. Os principais trabalhos de pesquisa relacionados à síntese da ZSM-12 com uso de vários tipos de direcionadores (principalmente sais de amônio) estão listados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 - Principais trabalhos sobre a síntese de ZSM-12 com diferentes direcionadores.

Artigo	Direcionador Utilizado	Resultado
Gopal et. al. (2002)	Tetraetil amônio hidróxido	Menor tempo de cristalização
Mitra et. al. (2002)	Tetraetil amônio hidróxido	Filmes de ZSM-12 p/separação
Lee et. al. (2004)	8,8-dimetil-1,4-dioxa8-decano	Direcionador degradável
Araújo et. al. (2005)	Metiltriethylamônio cloreto	Cristalização lenta, mas perfeita
Pedrosa et. al.(2006)	Metiltriethylamônio brometo	Boa interação dos íons metálicos no sistema de canais gerados

Os resultados dessas investigações sugerem que a síntese de uma zeólita deverá envolver a combinação do uso de diferentes direcionadores com distribuição variada de carga e que um conhecimento básico da organização do direcionador nos microporos da zeólita constitui-se o ponto de partida para uma aproximação racional do arranjo geométrico da armação dos hétero-átomos via síntese. A estrutura do alumínio é diretamente associada com o centro de gravidade do direcionador conforme dados obtidos através das técnicas de Rotação do Ângulo Mágico por Polarização (CPMAS - *Cross Polarization Magic Angle Spinning*) e Ressonância Dupla Eco Rotacional (REDOR - *Rotational Echo Double Resonance*). A análise desses resultados indica que a interação entre a estrutura dos átomos no direcionador está intimamente ligada a alterações produzidas no arranjo espacial dos átomos trivalentes na estrutura da zeólita baseado na distribuição de radicais do direcionador usado (Shantz et al., 1999).

2.3. Difusão em canais unidimensionais – Difusão fila única

Originariamente introduzido como um modelo para explicar o transporte de massa nos canais ionizados de membranas biológicas, o comportamento difusão “fila única” (“*Single-file diffusion*”) tem sido identificado numa variedade grande de sistemas, incluindo as zeólitas de estrutura unidimensional, como a ZSM-12 (Neugbauer et al. 2000).

Segundo Jobic et al. (1997), o termo “fila única” descreve a impossibilidade de uma molécula mudar a sua ordem de entrada/saída no canal da zeólita unidimensional. Isto pode ter grande influência nas taxas das reações catalíticas visto que uma molécula pode ser desorvida somente após todas as outras moléculas adsorvidas anteriormente na entrada do canal tenham se difundido.

Simulações recentes da dinâmica molecular de difusão em zeólitas têm revelado um tipo de exclusão preferencial de acomodação das moléculas visitantes em partes da estrutura hospedeira. Como consequência deste confinamento mútuo, suas propriedades intrínsecas de transporte desviam significativamente da difusão normal (Neugbauer et al. 2000).

A mobilidade de fluidos adsorvidos em materiais porosos com rede unidimensional de canais pode ser explorada para efetivar separações cinéticas de hidrocarbonetos de pequeno volume. Tais poros providenciam um ambiente nos quais fluidos, com difusividades similares, exibem mobilidades drasticamente diferentes na fase adsorvida. A diferença na mobilidade está relacionada, justamente, ao tipo de movimento dentro do poro: difusão comum unidimensional e o movimento de fila única. A transição entre esses dois modos de

movimento é uma função sensível ao tamanho do poro, tamanho do adsorbato, densidade da fase adsorvida e temperatura (Keffer, 1999).

Em zeólitas e peneiras moleculares que contém uma rede porosa de canais cilíndricos paralelos, sendo a ZSM-12 inclusa nessa classe, mostrou-se que o transporte molecular é diretamente controlado pela difusão fila única, visto que os canais são suficientemente estreitos de modo que a mobilidade neles seja exclusivamente paralela ao eixo da zeólita (Kärger & Vasenkov, 2005). Estudos de Keffer (1999) feitos com componentes simples indicam também que o movimento de fila única é muito mais lento do que o modo da difusão comum, devido justamente às restrições do espaço impostas pelos canais unidimensionais. O comportamento de qualquer molécula em um canal de zeólita unidimensional apresenta essa característica bastante restritiva de movimentos. No caso da zeólita ZSM-12, os canais por apresentar dimensões bem próximas do diâmetro cinético do benzeno, o rendimento em aromático obtido na reação DAM ficará sempre menor do que em outros tipos de catalisadores com rede de canais interconectados (bi e tridimensionais).

Um experimento foi realizado por Jobic et al. (1997) com aplicação de um feixe eletrônico de nêutrons quase-elásticos e utilizando-se uma molécula de dimensão bastante ajustada com a do canal para facilitar a mobilidade nos canais internos de uma zeólita unidimensional. Como dimensão da molécula foi tomada o diâmetro cinético da molécula, ou a distância intermolecular de aproximação mais próxima para duas moléculas colidindo com energia cinética inicial igual a zero. Uma vez que a difusão fila única tem grande dependência da concentração do sorbato quando comparado com a difusão comum, foi preferível variar o teor da alimentação do que a temperatura durante o tempo de feixe alocado. Os resultados finais mostraram que a difusão comum em zeólitas de canais unidimensionais não é observada em altos teores de sorbato, sendo a difusão em fila única o mecanismo preponderante de transporte das espécies.

Nos estudos realizados por Keffer (1999) na quantificação do efeito da temperatura sobre o transporte de massa em materiais porosos unidimensionais, observou-se que a baixas temperaturas, os adsorbatos não tiveram energia cinética suficiente para superar a barreira de passagem e os mesmos voltaram e promoveram colisões resultando num sistema de fila única para todo o sistema. À temperaturas altas, adsorbatos são capazes de passar mais facilmente e se submetem então à difusão comum. Baseando-se num cuidadoso balanço entre o tempo de residência do adsorbato num canal unidimensional e o tempo entre os eventos de ultrapassagem, Keffer (1999) afirma que:

1. Fluidos de componentes puros podem submeter-se à troca do movimento fila única pela difusão comum aplicando-se um aumento da temperatura de operação; e
2. Um sistema de mistura binária com componentes que possuem a mesma mobilidade dentro do fluido (ou seja, um sistema sem viabilidade de separação cinética) pode ser convertido em sistema com possibilidade de separação cinética adotando-se uma pequena elevação da temperatura de operação.

A observação de adsorção ativada, ou seja, a quantidade de gás adsorvido é função da temperatura, chamou a atenção para a possibilidade de que a quimissorção de um reagente poderia ser a etapa controladora na definição da taxa da reação num processo catalítico (Sinfelt, 2002). Em estudos feitos sobre a atividade catalítica da Pt_HZSM-12 para isomerização de n-alcenos C₅-C₇, verificou-se que a uma mesma temperatura a conversão em produtos ramificados decresce suavemente com o aumento da razão Si:Al (Gopal et.al., 2003). Esse resultado vem revelar que em zeólitas unidimensionais a difusão fila única é o mecanismo determinante do transporte das moléculas e que sob essas condições a atividade do catalisador não é mais tanto controlada pela densidade de sítios ativos, mas pela acessibilidade aos mesmos.

A adsorção, de um modo geral, é fortemente influenciada pela entropia, isto é, pela habilidade de ajustar a molécula no espaço confinado dos micro ou nano-poros, num sistema de alta concentração. Em concentrações menores, o calor de adsorção torna-se mais exotérmico assim como um ajuste melhor entre poro e adsorbato é obtido. (Mohanty & McCormick, 1999). Ainda, segundo os estudos de Mohanty & McCormick (1999) sobre a influência da entropia, esses indicam que o benzeno, decorrente da DAM, deve ocupar a intersecção mais freqüentemente do que o canal reto, pois na mesma permite-se uma disponibilidade maior de espaço e, portanto, uma maior entropia. Estudo anterior realizado por Guo et al (1989), fazendo simulação da movimentação das moléculas dentro de canais de compostos porosos, afirmam que há uma mudança de fase envolvendo o benzeno, existindo assim a possibilidade de sua presença no cruzamento dos canais na zeólita HZSM-5.

O estudo dos processos difusionais envolvidos no transporte de moléculas para dentro e fora nos canais internos cristalinos das zeólitas constitui-se em um desafio à comunidade científica, uma vez que os poros têm dimensões não muito maiores do que as moléculas a serem difundidas. É razoável esperar que as propriedades difusionais dependam também da afinidade da superfície com as moléculas. As superfícies porosas influenciam, indubitavelmente, o processo de difusão, em que as espécies difundidas são adsorvidas ou retêm em grande parte características de uma entidade do tipo gasosa (Sinfelt, 2002).

2.4. Desidro-aromatização do Metano (DAM)

O metano é o mais estável entre todos os alcanos. A estrutura da molécula do CH_4 com suas quatro ligações covalentes C-H de altíssima energia de ligação ($D_{(\text{CH}_3\text{-H})}=D_{(\text{H-H})}=435$ kJ/mol), momento dipolo igual a zero, sem ligações múltiplas (duplas, triplas) ou grupos funcionais e nenhuma assimetria, são alguns dos fatores responsáveis por uma reatividade extremamente baixa do metano.

A transformação direta de metano em aromáticos com participação de oxigênio é termodinamicamente favorável. Entretanto, a reação do metano com oxigênio (O_2) para formar gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) é muito mais favorável do que a transformação em aromáticos (Ma et al., 2000).

Skutil & Taniewski (2006) também discorreram sobre esse aspecto da desidro-aromatização do metano quando relatam que a ativação e transformação direta do CH_4 em hidrocarbonetos é termodinamicamente mais favoráveis em presença de oxidantes que em condições não-oxidativas. Entretanto, o uso de O_2 como ativador geralmente leva a uma seletividade pobre causada por formação simultânea de óxidos de carbono. Em ausência de elementos oxidantes, as limitações termodinâmicas são grandes, na temperatura de 700°C , a conversão de equilíbrio do metano fica em torno de 12% com seletividade de 50% para benzeno e 50% para naftaleno quando se utiliza catalisador Ru_Mo/HZSM-5 (Iglesia et al., 2002). Termodinamicamente, o metano é instável somente acima da temperatura de 530°C , tornando-se mais instável que o benzeno acima de 1030°C .

À despeito da conversão do metano ser baixa e da entalpia da reação ser elevada, aproximadamente 523,018kJ/mol (Skutil & Taniewski, 2006), a DAM em condições não oxidativas vem recebendo, desde a última década do século passado, uma atenção especial visto as suas implicações econômicas e sendo uma fonte de produção de aromáticos e de hidrogênio de alta pureza, compostos de alto valor agregado. O processo tem sido objeto de muitos estudos e exaustivamente explorado como rota alternativa para o beneficiamento do gás natural (Rival et al, 2001).

Liu et al. (1999) desenvolveram o processo reacional de conversão direta do metano em condições não oxidativas usando uma série de catalisadores à base de Mo suportado em FSM-16, Mordenite, USY, SiO_2 e Al_2O_3 . A literatura destaca também o emprego de suportes de ZSM-5, ZSM-8 e ZSM-11, materiais zeolíticos que possuíam a particularidade de apresentar estruturas bidimensionais cujo diâmetro do poro é igual ao diâmetro cinético da

molécula do benzeno, aproximadamente de 6Å (Zhang et al., 1998). Todavia, o suporte catalítico mais utilizado na DAM é ainda a zeólita ZSM-5, introduzida inicialmente pela Exxon Mobil Oil Corporation, dosada com dois metais de transição: o molibdênio e rutênio. A estrutura básica da ZSM-5 é bidimensional e em vários estudos tem apresentado um rendimento razoável, mas com uma taxa de desativação acentuada. Essa ocorre devido aos depósitos de carbono, ou coqueificação tanto na superfície como causando obstrução dos canais e conseqüente perda de atividade na conversão do metano e seletividade na produção do benzeno (Rival et al., 2001).

O efeito do tamanho das partículas de ZSM-5 impregnadas com Mo foi investigado por Zhang et al. (1999b) testando micro-partículas e nano-partículas da zeólita. Observaram-se valores de conversão de metano e de seletividade em benzeno maiores com o emprego das micro-partículas, sendo a explicação de tais resultados o grau de conservação dos canais internos mantido pelos grãos micrométricos da zeólita.

A presença de hidrocarbonetos leves na alimentação do metano foi estudada por Pierella et al. (1997) e Choudhary et al. (1997) para analisar o seu efeito no desempenho global da DAM. Ambos os grupos de pesquisadores alcançaram valores equivalentes da conversão do metano com temperaturas mais baixas que as usualmente citadas na literatura.

2.4.1. Influência do Suporte Catalítico

Wang et al. (1993) foram os primeiros a reconhecer o importante papel das zeólitas na reação de desidro-aromatização de metano usando o catalisador 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 realizado por Solymosi et al. (1997) evidenciou uma alta seletividade para benzeno apenas sobre Mo suportado, consolidando o consenso dos autores quanto ao caráter bifuncional do catalisador.

Na Tabela 2. 13 está descritos alguns trabalhos sobre a influência do tipo de suporte para a DAM.

Tabela 2. 13 - Influência do suporte na DAM a T= 700°C (Cavalcanti Filho, 2007).

Catalisador	Razão Si/Al	Conversão (%)	Seletividade			Referências Bibliográficas
			C ₂ (%)	C ₆ H ₆ (%)	C ₁₀ H ₈ (%)	
3%Mo/HZSM-5	25	6,9	4,5	91,3	-	Zhang et al. (1998)
3%Mo/HZSM-11	50	7,6	5,3	91,6	-	
3%Mo/HMCM-41	50	0,9	8,7	80,1	-	
3%Mo/HSAPO-34	-	0,6	10,1	72,9	-	
3%Mo/HSAPO-5	-	0	0	0	-	
3%Mo/HX	50	0,7	70,1	0	29,9	
3%Mo/HZSM-5	79	9,4	3,8	40,9	16,9	Ichikawa et al. (1999a)
3%Mo/mordenita	44	7,3	3,5	41	0	
3%Mo/USY	-	6,4	2,2	10,5	0	
3%Mo/FSM-16	320	6,8	2,2	6,6	0	
3%Mo/Al ₂ O ₃	-	7,4	2,1	4	0	
6%Mo/nano-HZSM-5	-	6,8	3,4	48	12,3	Zhang et al. (1999b)
6%Mo/micro-HZSM-5	-	10,5	3,2	56,2	16,8	
6%Mo/HZRP-1	-	10,5	2,3	50,7	29,1	Bao et al. (2000a)
15%Mo/HZRP-1	-	10,1	2,4	51	17,9	
6%Mo/HZSM-5	-	10,6	3,3	57,8	19,8	Bao et al. (2000b)
6%Mo/HMCM-22	-	10	3,4	80	4,4	
6%Mo/HMCM-36	-	9,3	-	91,6	6,38	Wu et al. (2005)
6%Mo/HMCM-22	-	6,9	-	82,04	9,67	

As investigações dos autores revelaram uma forte influência da natureza do suporte empregado sobre o desempenho de catalisadores de molibdênio (Zhang et al., 1998; Ichikawa et al., 1999a; Bao et al., 2000a e 2000b; Wu et al., 2005). Os resultados apresentados na Tabela 2. 13 revelam que as zeólitas como suportes para catalisadores destinados a DAM apresentam desempenho superior e são capazes de promover maiores conversão do metano em benzeno e seletividade da reação para aromáticos, especialmente, do tipo HZSM-X (X=5, 8 ou 11), HMCM-Y (Y=22, 36, 41) e HZRP-1.

Estudos do desempenho de catalisadores de Mo suportados em zeólitas na DAM, realizados por Zhang et al. (1999) tendem a confirmar os altos valores de conversão de metano em benzeno obtidos com as zeólitas HZSM-5, HZSM-8 e HZSM-11.

A estrutura bidimensional dos poros destas zeólitas bem como seu diâmetro de poros próximos ao diâmetro dinâmico da molécula do benzeno ($\approx 6\text{\AA}$) são sempre citados como sendo os fatores essenciais para o desempenho superior da desidro-aromatização do metano em catalisadores suportados sobre tais zeólitas (Zhang et al., 1998).

Zhang et al (1999b) estudaram com detalhes, o efeito da natureza do suporte, em relação ao tipo de canais (bidimensional e tridimensional) e tamanho de poros na conversão do metano em benzeno e verificaram que os melhores resultados foram encontrados para os suportes bidimensionais e microporosos. Os resultados estão listados na Tabela 2.14 a seguir.

Tabela 2.14 - Efeito da natureza do suporte zeolítico impregnado com molibdênio sobre a conversão de metano em benzeno (Zhang et al.,1999b).

Zeólita	Conversão do metano em benzeno (%)
3%Mo/HZSM-5	5,90
3%Mo/HZSM-5(Si:Al=25)	6,90
3%Mo/HZSM11(Si:Al=25)	8,00
3%Mo/MCM-41	0,90
3%Mo/SAPO-34	0,60
3%Mo/HMOR	0,80
3%Mo/HX	0,70
Mo/HY	0,70

Bai et al. (2004) estudaram a DAM usando catalisadores suportados nas ZSM-5 , zeólita, e MCM-22, peneiras moleculares microporosas, e verificaram que a estabilidade do catalisador no processo de obtenção de aromáticos está diretamente relacionada à habilidade do suporte para acomodação do coque e da seletividade de forma. Meriaudeau et al. (2002) realizaram pesquisas sobre mecanismos das reações e o desempenho melhor do catalisador Mo/MCM-22 na DAM foi atribuído à sua topologia mais aberta, que permite uma dispersão mais ampla das espécies de molibdênio e uma difusão mais rápida dos produtos da reação.

2.4.2. Influência da razão Si /Al

A presença de átomos de alumínio na estrutura da zeólita é compensada por vários outros cátions. A troca iônica destes cátions por íons NH_4^+ seguido por uma decomposição térmica em atmosfera inerte, a cerca de 500-600°C, dá origem aos chamados sítios ácidos de Brönsted, como observado na Figura .

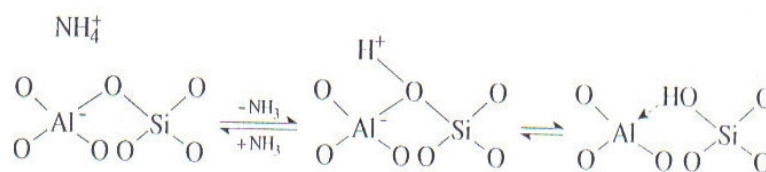


Figura 2.3 - Obtenção da forma ácida da zeólita.

Devido à natureza da origem destes cátions, a razão Si/Al da zeólita tem um efeito direto sobre as suas propriedades ácidas: quanto menor esta razão, maior a quantidade de sítios ácidos de Brönsted (Weitkamp, 2000; Guisnet & Ribeiro, 2004).

Estudos de DAM sobre Mo/HZSM-5 apontam que baixas razões Si/Al favorecem o desempenho da reação (Shu et al, 1999; Ha et al., 2002; Ichikawa et al., 1999; Zhang et al., 1998). Os pesquisadores Ichikawa et al. (1999) e Shu et al (1999) registraram a máxima atividade para catalisadores zeolíticos com razão Si/Al próximo a 40, conforme apresentado na Tabela 2.15, enquanto que Ha et al (2002) indicam valores próximos a 7.

Tabela 2.15 - Efeito da razão Si/Al no desempenho da DAM sobre Mo/HZSM-5 a 700 °C, 1 atm e GHSV = 1000 h⁻¹ (Shu et al., 1999).

Razão Si:Al	Conversão do metano (%)
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

Ichikawa (1999) realizando medidas de adsorção de piridina sobre o catalisador 3%Mo/HZSM-5 identificou na razão Si/Al de 40 o valor máximo de acidez de Brönsted, corroborando assim com o maior valor do rendimento em benzeno obtido nessa condição.

Zhang et al. (1998) avaliaram o efeito da razão Si/Al usando o catalisador MoO₃/HZSM-11 com temperatura da reação de 700°C. Os resultados desses estudos estão resumidos na Tabela 2.16.

Tabela 2.16 - Efeito da Razão Si/Al (Zhang et al., 1998).

Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Conversão do Metano (%)	Benzeno	Seletividade (%)	
			C ₂	CO
12,5	8,0%	90,9	5,5	3,6
25	7,61	91,6	5,3	3,1
50	6,55	90,5	5,6	3,9
100	4,48	81,9	7,6	10,5

Observa-se que para razões Si/Al de 12,5 e 25, a conversão do metano apresentou os maiores valores, em torno de 8%, coincidindo também com a mais alta seletividade em benzeno, ao redor de 91%. Isto se deve ao maior teor de alumínio presente na estrutura da zeólita, responsável pela formação de sítios ácidos de Bronsted.

A caracterização dos sítios ácidos de Brönsted das zeólitas, espécies ativas da reação e a determinação da relação estrutura-atividade são de fundamental importância no entendimento e desenvolvimento de zeólitas como catalisadores (Xu et al., 2006).

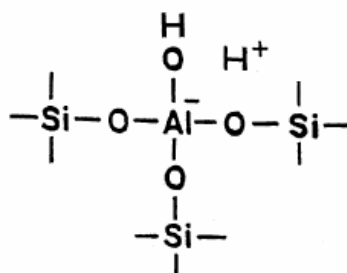


Figura 2.4 - Sítio ativo de Brönsted (SABr) da estrutura das zeólitas (Sinfelt, 2000).

Entretanto, trabalhos da literatura levantaram a hipótese de que um excesso de sítios ácidos de Brönsted (SABr) pode influenciar negativamente o processo reacional de DAM, devido à grande reatividade e posterior desativação acentuada do catalisador por deposição de coque. Processos preventivos foram desenvolvidos, entre eles, destaca-se a silanação (Bao et al., 2003; Iglesia et al., 2002) discutido com maiores detalhes posteriormente no item 2.4.5 tratando da desativação dos catalisadores.

2.4.3. Influência da natureza dos metais de transição

Em catálise heterogênea, vários metais têm sido utilizados para adsorver quimicamente o metano em temperaturas moderadas e que podem decompor o hidrocarboneto em carbono e hidrogênio. A escolha de catalisadores metal de transição/zeólita para o desenvolvimento do processo de desidro-aromatização do metano se deve a habilidade do metal de transição nas etapas de desidrogenação e a estrutura das zeólitas em poder estabilizar os íons de metal de transição (TMI), especialmente quando os mesmos migram para os sistemas internos das zeólitas durante o processo de calcinação dos catalisadores.

Diversos metais suportados na zeólita HZSM-5 foram testados como catalisadores da desidro-aromatização do metano e alguns dos principais resultados estão reproduzidos na Tabela 2-17.

Tabela 2-17 - Influência da fase metálica depositada na HZSM-5 sobre a conversão do metano em benzeno.

Catalisador	Razão Si/Al	T (°C)	P (MPa)	\bar{X}	Seletividade em Benzeno (%)	Referência
Zn	38	700	0,1	0,083	69,9	Zeng et al. (1998)
2,0%W	38	750	0,1	0,34	94,3	
2,0%W	39	800	0,1	0,55	94,7	
2,0%Fe	25	750	0,1	0,20	61,8	Weckhuysen et al. (1998a)
2,0%Mo	25	750	0,1	0,35	72,2	
2,0%V	25	750	0,1	0,15	31,6	
2,0%Cr	25	750	0,1	0,05	72	
2,0%W	25	750	0,1	0,12	50,8	
Cu	25	750	0,1	0,10	80	Li et al. (1999)
2,0%Zn	50	700	0,115	0,09	69,9	Xu et al. (1995)
2,0%Cu	50	700	0,115	0,05	50,1	
2,0%Pt	50	700	0,115	0,002	0	
2,0%Ni	50	700	0,115	0,0009	0	
5%Re	40	700	0,3	0,54	43	Ichikawa et al. (2000)
10%Re	40	700	0,3	0,62	N.A.	Shu et al. (2003)
10%Re	40	800	0,3	0,33	N.A.	
3%W	30	823	0,1	0,53	14	Amin & Pheng (2006)
2%W	30	823	0,1	0,77	46	
4%Mn	50	700	0,1	0,50	75,6	Tan et al. (2006)

Evidencia-se que não apenas a conversão de metano, mas também a seletividade em benzeno é fortemente afetada pela natureza do metal empregado. Observa-se também que

apesar do mecanismo da DAM envolver etapas de desidrogenação, foram os metais de características moderadamente desidrogenantes, entre os quais molibdênio, tungstênio e rênio, que se destacam entre os metais mais ativos.

Trabalhos de Xu & Lin (1999) mostraram que a atividade catalítica dos metais de transição na DAM segue a ordem decrescente seguinte: Mo>Fe>V>W>Cr, sendo esses resultados em acordo com os obtidos nos estudos de Weckhuysen et al. (1998a) que conduziram à mesma ordem da atividade catalítica dos TMI.

Estudos realizados por Zhang et al. (1999b) analisaram o efeito do teor de molibdênio em diferentes suportes zeolíticos. Os resultados evidenciaram que o teor de Mo ótimo para um bom desempenho da DAM varia de acordo com a natureza do suporte. Um valor de 5 a 6% foi identificado com uso de HZSM-8, 5-7% com a H-Beta e 3 a 5% com a HZSM-5. Este último resultado foi confirmado pelos testes catalíticos efetuados por Skutil & Taniewski (2006) com uso de catalisadores Mo/HZSM-5 com diferentes teores do metal de transição. Os resultados deste trabalho, apresentados na Figura 5, mostram que teores de Mo de 3 e 4,5% permitam a obtenção de maiores conversões do metano e rendimentos em benzeno.

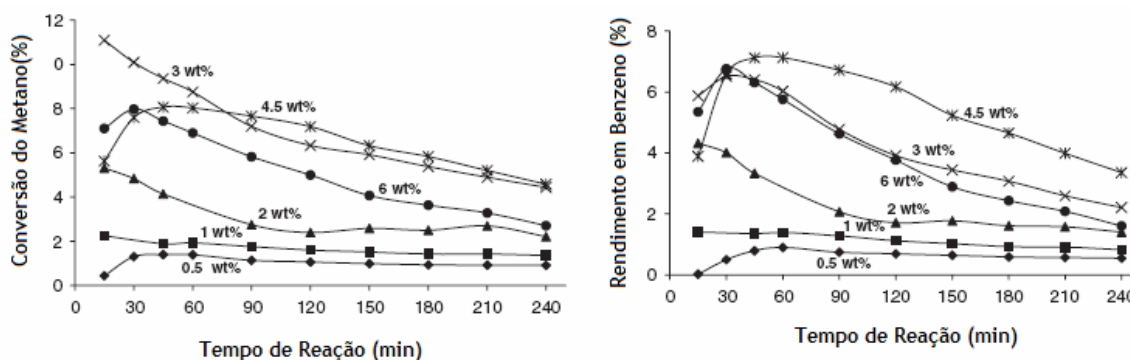


Figura 2.5 - Efeito do teor do molibdênio impregnado na HZSM-5 sobre a conversão do metano e o rendimento em benzeno. $T = 725\text{ }^{\circ}\text{C}$, vazão = $1,5 \times 10^{-3}\text{ m}^3(\text{STP})/\text{g.h}$ (Skutil & Taniewski, 2006).

Uma maior atividade do catalisador pode ser atribuída à melhor dispersão do Mo no composto sólido. Fato explicado pela migração interna na estrutura da zeólita, onde é estabilizado e disperso atômica e molecularmente. Dois fatores tendem a controlar a eficiência dos catalisadores com molibdênio: a dispersão das espécies Mo e a difusão das moléculas dos aromáticos dentro dos poros das zeólitas (Vu et al., 2002). Resultados recentes mostraram que há influência da morfologia do suporte a despeito de sua já óbvia influência no crescimento e localização dos carbetos de molibdênio e precursores de coque nesta reação, na qual a difusão

dos produtos provavelmente determina a seletividade entre os produtos e a estabilidade do catalisador (Sarioglan et al., 2007).

Xu et al. (2006) fizeram pesquisas para se avaliar como a variação dos métodos de adicionar o molibdênio no suporte de HZSM-5 influenciaria na DAM. Observou-se que quando o método foi de impregnação houve o aparecimento de três espécies: Mo6c octaedralmente distorcida, Mo5c na forma de pirâmide quadrática e as espécies Mo associadas aos sítios ácidos de Brønsted. Outro método utilizado foi a mistura mecânica que consiste na adição de MoO₃ à zeólita HZSM-5, ambos no estado sólido, e agitação por 30 minutos em moinho planetário. Os catalisadores preparados por impregnação foram mais reativos na reação de DAM, mas somente após a redução com H₂.

A DAM processa-se via um período de indução antes da formação dos produtos hidrocarbonetos: etileno, etano, benzeno, tolueno e naftaleno. O período de indução não é afetado pela temperatura de reação, mas é fortemente influenciado pela vazão do metano na alimentação. A conversão do metano também se apresenta mais pronunciada quanto menor a fração molar de metano na alimentação (Iliuta et al., 2003).

Pesquisas de Vu et al. (2002) sugerem que a ativação do metano ocorre nos sítios ativos das espécies de Mo formando eteno como o produto primário sendo convertido em benzeno dentro dos canais pelos SABr. Segundo Xu et al (2005), espécies Mo com radicais de carbono são criadas via redução de MoO₃ por CH₄ no início da reação que são os sítios ativos responsáveis para a desidrogenação do metano formando C₂H_y (em que y<4).

Com o objetivo de promover os catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas, principalmente a HZSM-5, diversos metais foram estudados como possíveis promotores da reação de DAM e alguns resultados estão resumidos na Tabela 2-18.

Tabela 2-18 - Efeito do metal promotor adicionado ao catalisador 2%Mo/HZSM-5 sobre o desempenho da reação de desidro-aromatização do metano.

Promotor	Concentração (% m/m)	Razão Si/Al	T(°C)	P(MPa)	\bar{X} (Conversão Média)	Seletividade Benzeno (%)	Referência
Li	0,1	38	700	0,1	0,35	65,7	Chen et al. (1995)
Li	1,0	38	700	0,1	0,02	0,0	
P	0,1	38	700	0,1	0,45	79,8	
P	1,0	38	700	0,1	0,28	73,0	
Pt	1,0	38	700	0,1	0,57	81,3	Chen et al. (1996)
La	1,0	50	650	0,2	0,40	87,9	Wang et al. (1997b)
W	0,5	50	650	0,2	0,49	87,5	
V	1,0	50	650	0,2	0,33	77,8	
Zr	1,0	50	650	0,2	0,63	86,5	
Zr	2,0	50	650	0,2	0,41	79,4	
Ru	0,1	50	700	0,2	NI	65,6	Shu et al. (1997)
Ru	0,5	50	700	0,2	NI	73,8	
Pt	0,3	50	700	NI	0,41	NI	Tan et al. (1997)
Pd	0,3	50	700	NI	0,40	NI	
Ru	0,3	50	700	NI	0,36	NI	
Ir	0,3	50	700	NI	0,34	NI	
Ru	0,3	28	700	0,1	0,30	28,8	Sily et al. (2006)
Pd	0,3	28	700	0,1	0,11	19,4	
Ru-Pd	0,3-0,3	28	700	0,1	0,18	25,8	

NI = Não informado

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 2.9, 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.

Pesquisa realizada sobre o efeito promotor de metais de transição (Shu et al., 1997; Wang et al. 1997b; Burns et al., 2006) mostraram resultados controversos sobre o papel de cobalto e platina como promotores. Chen et al. (1996) observaram que a adição de Pt a 2,0%Mo/HZSM-5 não influenciou significativamente no desempenho do catalisador na conversão do metano, porém prolongou a sua atividade. 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 do catalisador 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.

Segundo Martins et al. (2007) o efeito do Ru como promotor na reação DAM com catalisador Mo_Ru/ZSM-11 foi evidenciado na redução do óxido de molibdênio em espécies com estruturas polimerizadas (dímeros, provavelmente Mo_2O_5) às temperaturas mais baixas quando comparadas à espécies isoladas.

2.4.4. Mecanismo reacional e modelagem cinética

2.4.4.1. Mecanismo reacional

O modo da ativação do metano é um dos tópicos que ainda trazem incertezas na desidro-aromatização do metano e tipos de sítios ativos e mecanismos de reação têm sido propostos. De modo geral, é consensual que basicamente o carbídio de molibdênio é a espécie de ativação da ligação C-H do metano, depois há um intermediário formado, identificado como sendo o eteno, este, por sua vez, é transformado em produtos aromáticos nos sítios ácidos dentro dos canais das zeólitas (Lunsford, et al., 2000). No entanto, trabalhos de Vu et al. (2002) indicam que o intermediário C_2 formado é o acetileno e em alguns casos o etano, ambos decorrentes da desidrogenação do CH_4 no carbetto de Molibdênio, Mo_2C . Este último é gerado a partir da reação do MoO_3 ou outros sub-óxidos com CH_4 . O mecanismo de reação para a DAM, segundo Vu et al. (2002), procede-se via um mecanismo monofuncional onde o acetileno, como produto primário é oligomerizado nos sítios MoC_2 em polienos tais como hexadieno e termicamente ciclizados em aromáticos, e/ou acetileno, formando polienos de peso molecular mais altos via cátion intermediário vinil nos sítios ácidos de Brønsted (SABr). Esta última reação seria extremamente rápida e requer um número limitado de sítios protônicos.

Os hipotéticos carbocátions não deveriam ser vistos como íons livres, bem que essa simplificação seja comum em elaboração de mecanismos. Em alguns estudos, tal situação é qualificada mais de superfícies polarizadas do que íons livres (Sinfelt, 2002).

Mecanismos reacionais da desidro-aromatização do metano foram propostos para analisar resultados experimentais, principalmente, do Mo suportado sobre HZSM-5. A seguir são apresentados os principais deles com as suas respectivas especificidades.

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 Mo^{6+} ou com os sítios ácidos agindo como sítios receptores de prótons, equações (2.1) e (2.2):

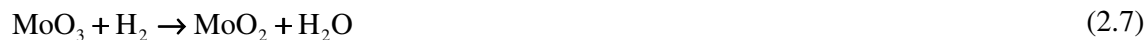
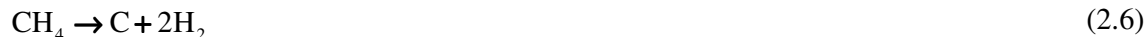


Chen et al. (1995) observaram uma pequena conversão do metano sobre HZSM-5 e propuseram um mecanismo baseado num efeito sinérgico entre os sítios de molibdênio e os sítios ácidos dentro dos canais da zeólita durante a ativação do metano segundo equações 2.3 a 2.5. Assim, a introdução do molibdênio apenas melhoraria significativamente a conversão do metano.

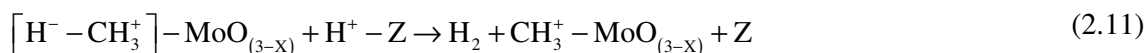


De acordo com estes autores, a reação se processaria através da formação de CH_3^* o qual se dimerizaria para formar etileno e este último, com ajuda dos sítios ácidos da zeólita, seria convertido em benzeno. Por isso, $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ para aromatização do metano seria considerado um catalisador 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 , CO_2 e H_2O 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 Mo^{6+} original são reduzidos a Mo^{4+} permanecendo parte como Mo^{6+} e traços de Mo^{5+} 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 , CO_2 e H_2O , únicos produtos identificados durante o tempo de indução, conforme equações 2.6 a 2.9.



Por sua vez, Shu et al. (1999) propuseram um mecanismo envolvendo a polarização da ligação metano - hidrogênio (equação 2.10), a reação da molécula polarizada com os SABr e subsequente formação de CH_3^+ (equação 2.11) acompanhada pela formação de um intermediário de molibdênio do tipo carbeno (equação 2.12).



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

Prosseguindo suas investigações acerca do mecanismo da reação do metano sobre $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$, Solymosi et al. (1999a, b) geraram espécies CH_3^* , CH_2^* e C_2H_5^* adsorvidas sobre a superfície de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo(III)}$ 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^* adsorvido sobre Mo_2C foram H_2 , 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 auto-hidrogenadas 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 Mo_2C , 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 subsequente transformado em aromáticos sobre os sítios ácidos da zeólita.

Em um estudo sobre o período de indução da reação de aromatização do metano usando Mo/TiO_2 conduzido por Ma et al. (2000), nenhuma espécie de dois carbonos foi

formada, mesmo após a formação de Mo_2C . Este resultado indica que a formação de espécies de dois carbonos é assistida pelos sítios ácidos de Brønsted (SABr). Desta maneira, ativação do metano, crescimento de cadeia para formar espécies de 2 carbonos (C_2) 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.

A interação entre as espécies de molibdênio e o suporte zeolítico, particularmente com os SABr, 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).

Os intensos estudos da desidro-aromatização do metano realizados ao longo desses últimos anos permitem conduzir a algumas considerações consensuais que são as seguintes:

- Os catalisadores do tipo Mo/HZSM-X são bifuncionais, isto é, tanto realizam a catálise da reação de ativação do metano, como participam ativamente do encadeamento das moléculas resultantes dessa catálise formando os produtos almejados;
- Existe um período de indução durante o qual as espécies MoO_x são reduzidas pelo CH_4 e transformadas em Mo_2C , que são responsáveis pela ativação do metano e para a formação das espécies C_2 insaturadas;
- As espécies C_2 insaturadas então formadas se oligomerizam em aromáticos leves sobre os SABr;
- Muitas interações, tais como entre as espécies Mo e Al estrutural e aquela entre as espécies Mo e os sítios ácidos da zeólita, podem estar envolvidos e possuem influência crucial no desempenho da DAM (Xu et. al. 2005).

2.4.4.2. Modelagem cinética

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 zeólitas. Isto se deve essencialmente a ausência de comprovação experimental dos diversos mecanismos até então propostos, permanecendo tais como sendo rotas cinéticas meramente especulativas (Xu & Lin, 1999). Em vista disto, Rival et al. (2001)

adotaram uma abordagem fenomenológica, considerando apenas a reação reversível principal produzindo benzeno e hidrogênio, quantificando a lei de velocidade da reação pela expressão:

$$-r_M = k_1 \left[\left(\frac{P_{CH_4}}{RT} \right)^\alpha - \frac{1}{K_p} \left(\frac{P_{C_6H_6}}{RT} \right)^\beta \left(\frac{P_{H_2}}{RT} \right)^\gamma \right] \quad (2.13)$$

Para o desenvolvimento da modelagem matemática necessária para determinação dos parâmetros cinéticos k_1 , α , β e γ os autores empregaram um reator de membrana carregado com 1,51g de 0,5%Ru-3%Mo/HZSM-5 (Si/Al=30) preparado por impregnação úmida incipiente. A reação foi conduzida isotermicamente em temperaturas entre 500-600 °C usando metano puro ou misturas de metano-argônio numa vazão total entre 408×10^{-6} e 1158×10^{-6} m³/h, ou seja, velocidades espaciais entre 270 e 770($\times 10^{-6}$) m³/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. Os valores dos parâmetros da equação 2.13 estão reproduzidos na Tabela 2-19 a seguir:

Tabela 2-19 - Parâmetros obtidos por Rival et al. (2001) para o modelo fenomenológico (Equação 2.13) proposto pelos autores.

Parâmetros	Valores
α	$0,35 \pm 0,01$
β	$0,42 \pm 0,15$
γ	$0,21 \pm 0,08$
$k_1 \times 10^5 \text{ s}^{-1} (\text{mol.m}^3)^{1-\alpha}$	$8,7 \pm 4,1$
$k_{-1} \times 10^4 \text{ s}^{-1} (\text{mol.m}^3)^{1-\beta\gamma}$	$5,1 \pm 1,5$
E_1	159kJ/mol
E_{-1}	121kJ/mol

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).

Um modelo cinético baseado no mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson foi testado e correlacionado com dados experimentais por Iliuta et al. (2003)

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 600 °C e 700 °C. 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 2.14 a 2.18 foram especulativamente propostas e usadas para derivar uma série de expressões para a taxa global da reação assumindo diferentes etapas como sendo a limitante.



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 ativos (S) estão na superfície onde ocorre a reação e que estes são idênticos, sendo os valores de constante de equilíbrio K_4 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 2.16, é a etapa controladora da velocidade global da reação, sendo esta apresenta pela equação 2.19:

$$r_2 = K_1 k_2 \frac{P_{\text{CH}_4} - \frac{1}{K_p} P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{1/6} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{1 + K_1 P_{\text{CH}_4} + \frac{K_3}{K_4} P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{1/6} P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (2.19)$$

A dedução da equação 2.19 está apresentada no Anexo II. Os parâmetros cinéticos desta equação foram obtidos experimentalmente por Iliuta et al. (2003) em diferentes temperaturas e estão reproduzidos na Tabela 2.-20.

Tabela 2.-20. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo proposto por Iliuta et al. (2003) para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	k_2 mol/g.h.atm	K_1 atm ⁻¹	K_3 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, -73,4 kJ/mol para a entalpia de adsorção do metano e uma correspondente entropia de adsorção de -75,3 J/mol.K. Iliuta et al. (2003) não consideraram o naftaleno no seu mecanismo apesar deste representar cerca de 25% dos aromáticos formados durante a reação em média (Ichikawa et al., 1999).

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.

2.4.5. 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 prática da catálise industrial. Segundo Bartholomew (2001), os mecanismos intrínsecos de desativação de catalisadores envolvem:

1. O envenenamento dos sítios ativos;
2. A formação de coque;
3. A degradação térmica;
4. 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;

5. 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, a obstrução dos poros e canais e o recobrimento dos sítios ácidos da zeólita (Guisnet & Ribeiro, 2004; Froment & Bishoff, 1990; Bartholomew, 2001). Neste caso, a desativação de metais suportados pode ocorrer quimicamente devido a quimissorção ou formação de carbetos e/ou fisicamente devido ao bloqueio dos sítios ativos, encapsulamento dos cristalitos do metal, bloqueio de poros e destruição da estrutura do suporte (Bartholomew, 2001).

Guisnet & Ribeiro (2004) apresentam quatro modos distintos de desativação de zeólitas pelo coque:

1. 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;
2. Total bloqueio deste acesso;
3. Limitação do acesso das moléculas de reagentes aos sítios ativos de cavidades que não contem nenhuma molécula de coque;
4. Plena obstrução deste acesso.

Embora as propriedades ácidas da zeólita, a natureza do reagente e a temperatura da reação sejam variáveis importantes, a estrutura da zeólita certamente influencia de modo significativo, a taxa de formação de coque e a composição dos depósitos de carbono formado (Zhang et al., 1999a).

Calcinação mais severa dos catalisadores durante o seu processo de síntese promove alterações nas propriedades texturais dos mesmos, tais como: o volume dos poros, a área específica e o deslocamento dos sítios ativos de molibdênio para o interior dos canais internos das zeólitas. Xu et al. (2005) sugeriram o aumento do tempo da calcinação das usuais duas horas a 500 °C para períodos maiores na faixa entre 3-18 horas. Gopal e seus colaboradores (2005) investigaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a zeólita ZSM-12 aumentando a temperatura de 500 °C para valores maiores, na faixa entre 600-850 °C, sendo o tempo de operação mantido constante em duas horas. Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura mostram que a morfologia da zeólita não sofreu alterações significativas mesmo quando submetidas às temperaturas mais altas, até 850 °C, conforme se pode verificar na Figura 2.6.

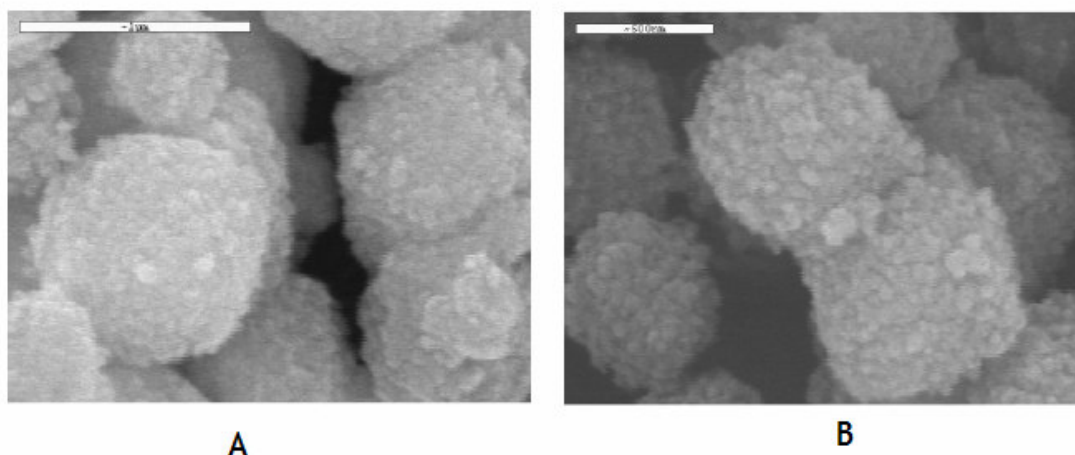


Figura 2-6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de ZSM-12 calcinada. (A) com temperatura de 550 °C na escala de 1µm e em (B) com temperatura 850 °C na escala de 500nm (Gopal et al., 2005).

As zeólitas, apesar de serem reportadas na literatura como resistentes ao coque em uma grande variedades de reações (Guisnet & Ribeiro, 2004), é a formação dos depósitos de carbono que representa o maior problema no desenvolvimento da reação de desidroaromatização do metano sobre zeólitas ácidas (Xu & Li, 1999).

2.4.5.1. 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. Lunsford et al. (1998) 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 (*carbídico*) em Mo_2C , localizado principalmente na superfície externa da zeólita. As espécies do tipo C, também presentes principalmente na superfície externa, são um tipo de carbono do tipo sp pobre em hidrogênio ou do tipo pré-grafítico (*Graphtec*). Segundo os autores, a quantidade deste último aumenta muito com o andamento da reação recobrando gradualmente toda a superfície dos sítios e é possivelmente responsável pela desativação do catalisador. Perfis 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 carbonáceos, de certa forma, de acordo com os resultados de Lunsford et al. (1998), divergindo os diferentes trabalhos apenas em relação à existência de um outro tipo de

depósito. Segundo Ma et al. (2002), os tipos e quantidades de depósitos de carbono formados durante a DAM são controlados pela presença de diferentes componentes nos catalisadores e da relativa quantidade destes. Assim, os autores obtiveram diferentes perfis de TPO para catalisadores com diferentes razões entre molibdênio e os sítios ácidos de Brønsted, sendo que o catalisador com o maior conteúdo de coque não foi, necessariamente, aquele com o pior desempenho para a reação.

Na tentativa de elucidar qual(is) 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 MoO₃/α-Al₂O₃ e HZSM-5. Após a reação, ambos foram separadamente analisados por Análise Termogravimétrica (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 ácido típico e altamente ativo para reações de crescimento de cadeia de espécies C₂H_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).

Os estudos de Guisnet & Magnoux (2001) revelaram que o coque depositado na HZMS-5 em reações ácido-catalisadas em temperaturas entre 350-450°C é principalmente constituído 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., 2002; Wu et al., 2005).

2.4.5.2. Inibição da Formação de Coque

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

1. 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 2.4.2;
2. 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., 2002),

desaluminação (Bao et al., 2002) e desilanização através de tratamento com álcali (Bao et al., 2003);

3. 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., 2003);
4. A adição de co-reagentes capazes de reagir e remover os depósitos formados durante a reação (Ichikawa et al. 2003, 2000, 1999; Zhang et al., 2003, Ichikawa & Ohnishi, 2002; Shu et al., 2002; Iglesia et al., 2002a; Wang et al., 2005).

A silanação consiste na adição de moléculas de silicone, um método amplamente utilizado para modificar os grupos hidroxilas (OH) na superfície externa da zeólita. A cobertura parcial dos SABr feita de maneira seletiva possui um grau de importância considerável para obter melhor eficiência do catalisador. Bao et al. (2004) admitiram que o objetivo é a desativação das espécies Mo ancoradas nos SABr da face externa que são facilmente acessíveis a todas as moléculas e não tem proteção contra reações secundárias. Isto provoca uma diminuição no comportamento formato-seletivo de uma zeólita, uma das vantagens desse tipo de suporte. Segundo os pesquisadores o efeito no processo da DAM utilizando uma zeólita silanizada foi de uma diminuição em até três vezes do teor de coque nos catalisadores após a reação e maior seletividade em relação ao produto almejado, o benzeno.

Iglesia et al. (2002) utilizaram um catalisador silanizado com um teor de 4 % de molibdênio suportado na zeólita ZSM-5 (4MoSi) e compararam os seus resultados aos obtidos com o mesmo catalisador sem silanação (4Mo). O resultado foi de que a taxa de conversão do metano decresce à medida que o tempo de reação aumenta para ambos os catalisadores. No entanto, para o catalisador silanizado, a queda da taxa de conversão do metano é mais suave e também se observou melhores rendimentos em benzeno, conforme se pode observar pela Figura .

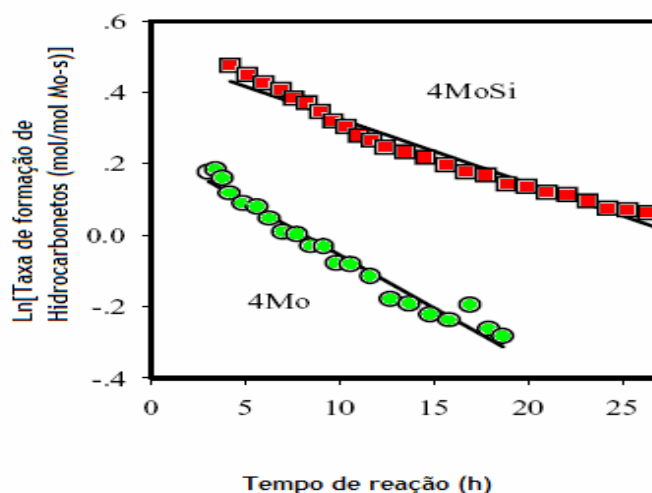


Figura 2.7 - Ln(taxa de conversão do metano) em função do tempo, com uso 4%Mo silanado-HZSM-5 (4MoSi) e 4%Mo-HZSM-5 (4Mo) (Iglesia et al., 2002)

Chu & Fali (2003) realizaram experimentos com adição de etano na alimentação do metano visando o analisar o seu efeito no desempenho da DAM. Os testes catalíticos foram realizados num reator de quartzo temperatura de 725°C, pressão de 3 atm e massa de Mo/HZSM-5 de 0,300 g. A alimentação do metano foi mantida em $2700 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$ e a variação da alimentação do etano variou de 0 a 16,8% em relação à do metano. Os resultados estão apresentados na Figura 2.

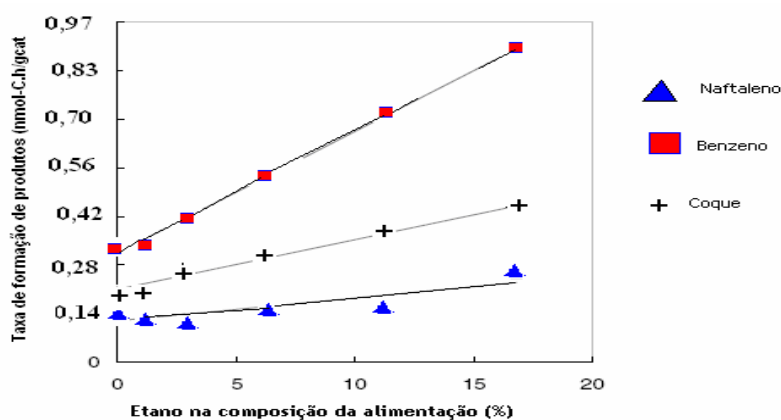


Figura 2.8 – Influência da adição de C_2H_6 na taxa de formação do benzeno, naftaleno e coque. $T = 725 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3 \text{ atm}$, Massa de catalisador = 0,300 g, Vazão do metano = $2700 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ (Chu & Fali, 2003).

Para diminuir a desativação, adicionou-se CO_2 à alimentação [metano+etano] e houve uma visível redução na formação de coque, o principal responsável pela redução da atividade catalítica. A melhor composição para a alimentação foi observada como sendo: $\text{CH}_4 + 6,3\%$

$C_2H_6+2,2\%CO_2$. Nessa composição, a taxa de formação do benzeno manteve-se estável em $1860nmolC/g-cat/s$ por mais de 24 horas de experimentação (Chu & Fali, 2003).

Há também estudos de regeneração dos catalisadores utilizados, em especial com o Mo/HZSM-5. Um dos processos aplicados é a regeneração com ar usando uma temperatura de operação entre $450-560\text{ }^\circ C$. Resultados de testes comparativos do desempenho da DAM, de duração de 240 min (4h) cada um, na temperatura de $725^\circ C$, empregando o catalisador Mo/HZSM-5 na forma virgem e após 1, 2 e 3 processos de regeneração, estão apresentados na Figura 2.9 (Skutil & Taniewski, 2006).

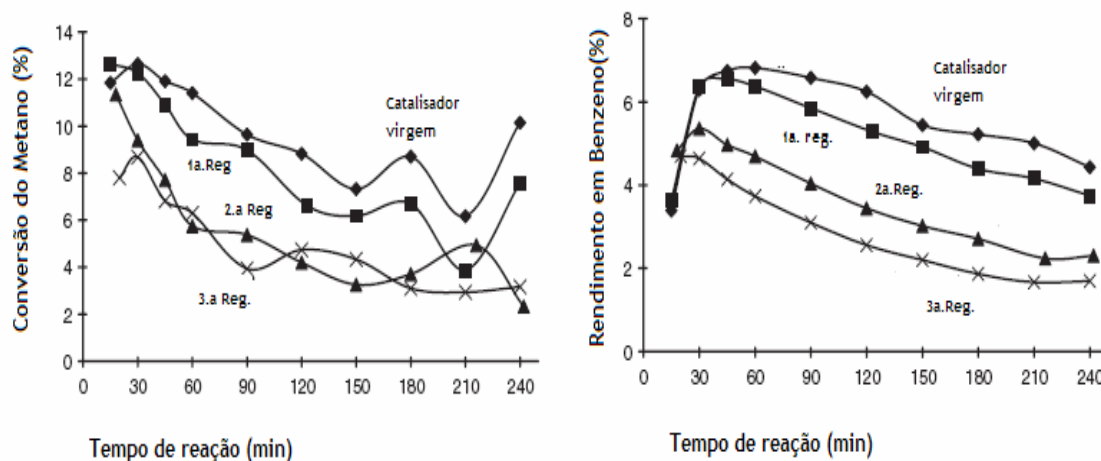


Figura 2.9 - Desempenho catalítico de 4,5%Mo/HZSM-5, fresco e regenerado sucessivamente uma (1^a Reg), duas (2^a Reg) e três (3^a reg.) regenerações com ar. Condições de operação: $T = 725^\circ C$, vazão = $1500 \times 10^{-6} m^3/g.h$ (Skutil & Taniewski, 2006)

Observa-se que a conversão do metano em benzeno, assim como o rendimento em benzeno diminuem após as sucessivas regenerações. Skutil & Taniewski (2006) atribuem esses baixos resultados à migração e sublimação das espécies de molibdênio e mudanças na estrutura dos sites ativos de Mo que podem ocorrer a altas temperaturas.

3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão abordados os materiais utilizados, assim como o procedimento experimental envolvendo as seguintes etapas: preparação, caracterização do catalisador e realização de testes catalíticos.

3.1. Preparação do catalisador Ru_Mo/HZSM-12

A preparação do catalisador, efetuada nas dependências do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco e do Laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, compreendeu: a síntese do suporte zeolítico ZSM-12, a impregnação de Mo, e adição do promotor, Ru.

3.1.1. Síntese do Suporte, HZSM-12

O procedimento para a obtenção do suporte zeolítico envolveu as três etapas seguintes: síntese hidrotérmica da zeólita, calcinação para remoção do direcionador orgânico e troca catiônica com solução de cloreto de amônio seguida de decomposição térmica para se obter o material na forma ácida.

3.1.2. Síntese da Zeólita ZSM-12

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa ((93% SiO₂ e 7% H₂O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (99%, Merck) como fonte de Na, pseudoboehmita Catapal B (70% Al₂O₃ e 30% H₂O, Vista Chemical) como fonte de Al e como direcionador estrutural, o cloreto de metiltriethylamônio – MTEACl (97%, Sigma) e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 20MTEACl :10Na₂O :1,25Al₂O₃: 100SiO₂: 2000H₂O, sendo a razão Si/Al do gel igual a 40.

O procedimento para a obtenção do gel para a síntese da ZSM-12 consistiu das seguintes etapas: 1) Dissolução do NaOH em metade da água requerida para a síntese; 2) Adição da pseudoboehmita, seguida de aquecimento a 70 °C, sob agitação por 1 hora (solução A); 3) Dissolução do MTEACl no restante da água (solução B); 4); Mistura das soluções A e

B, mantendo-se o sistema sob agitação por 20 min; e 5) Adição da sílica gel, seguida de agitação por mais 2 horas.

Após a preparação o gel foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140 °C, em estufa, por 168 horas (7 dias). Após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O seu conteúdo foi transferido para um béquer de 250 mL de capacidade, contendo 100 mL de água destilada e submetido a um banho de ultra-som por 25 min para homogeneização das partículas formadas. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado diversas vezes com água destilada, até o material filtrado atingir pH 7 e seco em estufa a 100 °C por 12 horas.

Após síntese o sólido obtido foi submetido à calcinação, com aquecimento inicialmente feito a uma rampa de 3 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão de 6 x 10⁻³ m³.h⁻¹), permanecendo nestas condições por 1 hora. Em seguida, o fluxo de N₂ foi substituído por ar sintético na vazão de 6 x 10⁻³ m³.h⁻¹, durante 9 horas.

Este procedimento de calcinação visa à remoção do direcionador estrutural orgânico de maneira mais branda, evitando que este seja queimado rapidamente pelo oxigênio causando a liberação de grandes quantidades de calor dentro dos poros da zeólita provocando danos à estrutura cristalina. A amostra foi submetida a uma análise de difração de raios-x, para verificar a manutenção da cristalinidade, através da comparação com dados obtidos na literatura (Pedrosa et al., 2006a) e/ou ao padrão no Atlas da Associação Internacional de Zeólitas(www.iza.org) .

3.1.3. Troca Iônica da zeólita NaZSM-12 com NH₄⁺

Após a calcinação, a zeólita ZSM-12 obtida, foi submetida a um processo de troca iônica, onde os cátions Na⁺ que compensam as cargas da estrutura zeolítica são substituídos pelos íons NH₄⁺ provenientes de uma solução de cloreto de amônio, conforme a reação indicada na Figura 3-1.

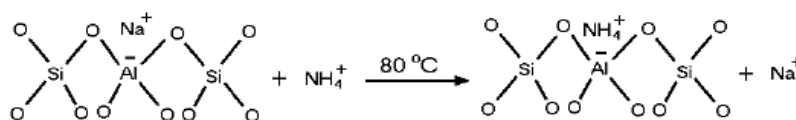


Figura 3.1 – Reação de troca iônica na estrutura da zeólita.

Aproximadamente 5g da zeólita ZSM-12 foram transferidas para um balão de fundo chato de 500 mL e adicionados 250 mL de solução 1,0 M de cloreto de amônio a 80°C. O sistema foi mantido sob forte agitação por 6 horas utilizando-se um condensador para evitar perdas de água da solução (Figura 3.2). Em seguida, o material foi filtrado a vácuo e o sólido lavado com água destilada aquecida a 80°C, para remover os íons NH_4^+ não trocados e os íons Cl^- . Teste com solução de nitrato de prata no filtrado, evidenciou a presença dos íons Cl^- , pela formação do precipitado de cloreto de prata. A lavagem foi interrompida após a verificação da ausência desse precipitado. A zeólita trocada com íons NH_4^+ foi então seca em estufa a 120°C por 12 horas.

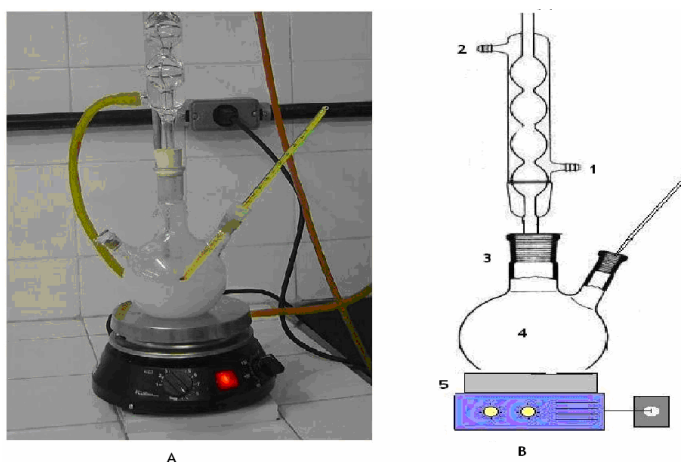


Figura 3.2 – A - Sistema de refluxo utilizado para troca iônica. B – Esquema do sistema. 1,2- entrada/saída de água de refrigeração; 3-balão de fundo chato; 4-Suspensão da zeólita na solução de cloreto de amônio; 5-agitador magnético com aquecimento; 6-termômetro.

3.1.4. Decomposição da zeólita NH_4^+ ZSM-12

A zeólita na forma NH_4^+ ZSM-12 foi submetida a um tratamento térmico, da temperatura ambiente até 400 °C (5°C min^{-1}), em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL min^{-1} , permanecendo nestas condições por 2 horas, para decomposição dos íons NH_4^+ . A saída de amônia foi controlada através da medição do pH com indicador fenolftaleína, colocado em um béquer de 50mL contendo água destilada onde estava imerso um tubo ligado à saída da fase gasosa do sistema de troca iônica. Após o processo de decomposição térmica dos íons NH_4^+ foi obtida a forma ácida HZSM-12.

3.1.5. Impregnação de metais no suporte HZSM-12

O catalisador Ru-Mo/HZSM-12 foi preparado em duas etapas, através de impregnação por excesso de solvente. Na primeira etapa, foi adicionada à 5 g de zeólita HZSM-12 previamente seca em estufa a 120°C por 12 horas, uma solução de heptamolibdato de amônio, suficiente para obtenção do teor de 3% em Mo (% m/m). A mistura foi homogeneizada e deixada a 70°C em chapa de aquecimento, sendo submetida a uma agitação constante por 3 horas, ou tempo suficiente para evaporação do excesso de solvente. Em seguida, o material foi colocado em estufa e seco a 120 °C por 12 horas. Após a secagem o material foi calcinado a 500 °C durante 4 horas, em ar sintético na vazão de $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com uma rampa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Em seguida, uma amostra do material formulado foi separada para realização de análise de difração de raios-x, para verificar se a cristalinidade foi mantida.

A adição do rutênio foi efetuada em uma segunda etapa que obedeceu ao mesmo procedimento descrito anteriormente, com quantidade de solução de cloreto de rutênio suficiente para obtenção de 0,5% do Ru em relação à massa seca da zeólita HZSM-12. Após a impregnação, o material seco por 12 horas foi submetido à calcinação em atmosfera de ar sintético partindo-se da temperatura ambiente até 400 °C, com rampa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e vazão de $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

3.2. Caracterização do catalisador

A identificação de propriedades físicas, químicas e estruturais do catalisador preparado visa à caracterização de efeitos relacionados à atividade do material. Durante o procedimento de preparação do catalisador Ru-Mo/HZSM-12 foi efetuada impregnação por excesso de solvente. Informações a respeito da cristalinidade foram obtidas por difração de raios-X. Dados de microscopia eletrônica de varredura permitem avaliar morfologicamente o material preparado, em consistência com espectros por energia dispersiva de raios-X, que também forneceu indicações qualitativas da presença dos metais incorporados à zeólita HZSM-12. Análise termogravimétrica forneceu dados de estabilidade do material preparado. Características superficiais e de volume da estrutura porosa foram obtidas a partir de medidas de adsorção de gás inerte. A presença de grupos funcionais pode ser verificada através da técnica de espectroscopia de absorção no IR. Análise elementar de Carbono e Hidrogênio foi realizada no catalisador após reação a fim de quantificar o teor destes elementos no catalisador.

3.2.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X é a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar materiais como catalisadores e peneiras moleculares, entre outras, ou seja, materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Cada átomo desse sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido (Souza, 2002).

Esta técnica se baseia no princípio que utiliza a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes. Obtêm-se através do método informações a respeito da estrutura de materiais cristalinos, no que diz respeito à totalidade da amostra, ou ainda relativo à determinação do tamanho das partículas do material analisado (Martins, 1986)

A difração de raios-X parte do princípio de que os cristais são formados por átomos regularmente espaçados, que atuam como centros de difração, para os raios X que são ondas eletromagnéticas com comprimento da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais.

Neste trabalho, as análises de difração de raios-X, foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, do Laboratório de Metrologia do Departamento de Análises de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP, equipado com um ânodo de Cu (λ Cu $K\alpha=1,5406 \text{ \AA}$) e um monocromador, com programação adequada para obtenção das distâncias interplanares e intensidades relativas. Os geradores de tensão e corrente foram ajustados para 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni, respectivamente, utilizando-se uma faixa de varredura (2θ) de 3° a 45° , com velocidade de goniômetro de 2°min^{-1} com um passo de 0,02 graus.

3.2.2. Caracterização textural – Método de BET

O método BET para determinação da área de superfície tem se mostrado uma ferramenta extremamente importante da ciência de superfície, não só para catálise heterogênea, mas também para importantes processos de separação e purificação dos gases baseados em adsorção por superfícies sólidas. Segundo Sinfelt (2002) a teoria desenvolvida por Brunauer-Emmet-Teller forneceu base para o desenvolvimento de um método quantitativo de caracterização confiável para propriedade crucial de um catalisador ou adsorvente, tornando possível levar em conta as diferenças em áreas superficiais em comparação do desempenho de tais materiais na prática.

A área superficial das zeólitas foi determinada através da adsorção de N₂ a 77 K usando o método de BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000, do Laboratório de Metrologia do Departamento de Análises de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP.

Antes de cada análise cerca de 0,1 g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 300 °C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. A isoterma de adsorção de N₂ para o suporte HZSM-12 foi obtida na faixa de P/Po variando de 0,02 a 0,95, permitindo a obtenção de diversas informações sobre estes materiais, tais como: área superficial, área externa e volume microporoso. No caso das amostras de catalisadores contendo os metais Mo e Ru foi medido somente, pontos com P/Po entre 0,02-0,30, de modo a se determinar a área superficial. Os dados de área específica são importantes para se avaliar a influência da deposição dos metais sobre as propriedades de textura da zeólita utilizada como suporte.

Outros resultados fornecidos pela análise texturial são a área de Langmuir (m²/g), área superficial externa (m²/g), área de microporos (m²/g) e volume de microporos (cm³/g).

3.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Um equipamento de Espectroscopia de Energia Fluorescência Dispersiva de raios-X (EDX), modelo QUEST da Thermo-Noran, acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura foi empregado na análise quantitativa pontual de molibdênio (Mo), rutênio (Ru), alumínio (Al), oxigênio (O) e silício (Si). As análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X foram efetuadas no Laboratório de Metrologia do Departamento de Análises de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada para monitorar a morfologia dos materiais preparados. Constitui uma ferramenta básica para o desenvolvimento de novos materiais e controle dos já existentes.

Com um intervalo de ampliação de 10 a 20.000x, é muito adequada para retratar diferentes fases em uma microestrutura. É uma técnica na qual um feixe de elétrons colimado

e monocromático interage com a superfície da amostra e, desta interação é possível obter-se informações sobre a forma das partículas, tamanho dos grãos e estado de aglomeração das fases.

A caracterização morfológica foi realizada no microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS, modelo JSM-6360, do Laboratório de Metrologia do Departamento de Análises de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP.

As micrografias da amostra foram obtidas com intuito de avaliar o tamanho e morfologia das partículas do catalisador sintetizado. O procedimento de preparação do material para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 1000 e 2000 vezes.

3.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

O objetivo da espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IR) é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no IR. Desta forma, um gráfico de intensidade de radiação X, o espectro de IR, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

Esse sistema é baseado no fato de que a relação entre a distribuição da radiação no interferômetro e o sinal (interferograma) produzido pelo detector ao receber a radiação proveniente, são transformadas em função co-seno. Um espectrofotômetro FTIR é composto por : interferômetro de Michelson, a fonte e o detector. Uma transformada de Fourier converte um domínio em outro; neste caso, do domínio do tempo (medido) para o domínio da frequência (almejado), que é a geração final do espectro que interessa ao analista. Entre as vantagens do FTIR sobre a Espectroscopia por Infravermelho sem mudança de domínio destacam-se: simplicidade mecânica (só possui uma parte móvel, resultando em desgaste mínimo e alta confiabilidade); aumento da velocidade e sensibilidade (Vantagem de Fellgett); mais energia (Vantagem de Jacquinot); LASER interno de referência (Vantagem de Connes) e menor aquecimento da amostra. (Cienfuegos & Vaitsman 2000).

Os principais constituintes do espectrofotômetro são: fonte de radiação, área de amostras, fotômetro, monocromador e detector. Para a interpretação dos espectros deve-se considerar 3 regiões de investigação:

- 1 – Região acima de 1300 cm^{-1} é chamada região dos grupos funcionais onde ocorrem as frequências de estiramento características;
- 2 – Região entre 1300 e 909 cm^{-1} , onde se tem complexo modo de absorção que é único para cada espécie molecular.
- 3 - Região entre 909 a 650 cm^{-1} região típica de compostos aromáticos e hidrocarbonetos halogenados;

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, usando KBr como agente dispersante.

As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para a prensa e submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2} , formando uma pastilha fina e translúcida.

Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , que é a região onde aparecem as bandas principais associadas às estruturas dos materiais em estudo.

As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.2.6. Análise Elementar

O catalisador utilizado na reação de DAM foi submetido à análise elementar de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Esse teste foi efetuado para se obter dados de natureza química nos depósitos carbonáceos que se formam na superfície do catalisador após reação. Utilizou-se o aparelho Carlo Erba, modelo EA 1110, da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental, UFPE.

3.2.7. Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de caracterização onde a variação de massa de uma dada substância é acompanhada em função da variação crescente da

temperatura. A curva termogravimétrica resultante fornece informações sobre a estabilidade térmica, composição da amostra inicial e compostos intermediários que porventura se formem no decorrer da variação da temperatura.

A instrumentação requerida para realizara análise inclui basicamente: uma microbalança, um forno elétrico para o aquecimento da amostra, um programador-controlador de temperatura, um sistema pneumático para os gases de tratamento e um sistema de aquisição e tratamento de dados.

O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas neste trabalho foi uma microbalança THERMAL SCIENCES modelo TGA 50, SHIMADZU do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba. A massa de sólido utilizada foi de 15 mg sendo empregada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de ambiente até 950°C, utilizando-se atmosfera dinâmica de N₂, na vazão de 50 mL min⁻¹.

3.3. Testes catalíticos

A reação de DAM foi realizada a pressão atmosférica num reator de leito fixo diferencial de quartzo (7 mm de diâmetro externo, 6mm de diâmetro interno e 680mm de comprimento), colocado em um forno elétrico (modelo TF55030C da Lindberg/Blue) para manter a temperatura constante em 700°C. A alimentação de metano e argônio foi regulada por controladores de vazão (controladores mássicos Aalborg modelo DFC200) para obter os valores de tempo espacial conforme planejamento de reações, mantendo a fração molar de metano no valor de 0,50. Em testes preliminares o valor da fração molar foi variado para verificar a influência da diluição do metano na reação de DAM. A linha de saída do reator até a entrada na válvula do cromatógrafo foi mantida na temperatura de 230°C para evitar condensação de produtos tais como o benzeno, e o tolueno.

A Figura 3 apresenta o esquema da unidade reacional em que foram executados os testes catalíticos.

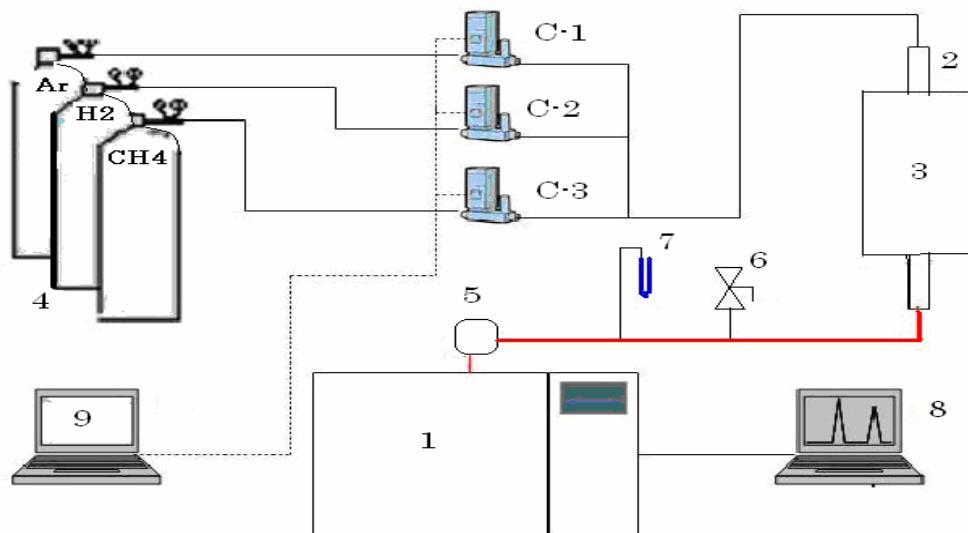


Figura 3.3 - Esquema da montagem realizada para execução dos testes catalíticos. 1- Cromatógrafo, 2-Reator, 3-Forno, 4-Cilindros dos gases, 5-Válvula de 6 vias do cromatógrafo, 6-Válvula agulha, 7-Manômetro com água, 8-Computador para receber dados de análises, 9-Computador para monitorar controladores, C-1,C-2,C-3- Controladores de Vazão. Linha em Vermelho: aquecida por manta ($T = 230^{\circ}\text{C}$).

3.3.1. Análises Cromatográficas

Um cromatógrafo a gás do modelo Trace GC Ultra da Thermo Electro Corporation equipado com coluna Porapak S (Alltech, 50/80, 7' x 1/8" x 0.085" SS) conectada com um detector de condutividade térmica (TCD) em série com um detector de ionização de chama (FID) foi colocado em linha com a saída do reator. O TCD analisou o teor de metano, hidrogênio, dióxido de carbono, água e argônio (utilizado também, como padrão interno). Coube ao FID analisar metano, etano, eteno, benzeno e tolueno. A fase móvel, ou gás de arraste, foi nitrogênio 5.0. Foi necessário programar a temperatura para obter resultados quanto aos produtos mais pesados.

3.3.1.1. Equações Utilizadas nos Cálculos dos Resultados das Análises

O fluxo molar total na saída do reator (F_T) foi avaliado em relação à fração molar de argônio na entrada do reator (y_{10}), à fração molar do argônio na saída e ao fluxo molar total na entrada do reator (F_{T0}), conforme Equação abaixo:

$$F_T = \frac{F_{T0} y_{I0}}{y_I} \quad (3.1)$$

A fração molar de cada componente (y_i) foi calculada 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 respectivo pico com o programa fornecido pela ChromQuest®. Esse método foi abordado na literatura por Liu et al. (1999) que define uma fração molar para os compostos analisados pelo FID ($y_{i,FID}$) e uma fração molar para os compostos detectados pelo TCD ($y_{i,TCD}$).

$$y_{i,FID} = \frac{f_{i,FID} A_{i,FID}}{\sum f_{i,FID} A_{i,FID} + \left(\frac{A_{\text{metano},FID}}{A_{\text{metano},TCD}} \right) \sum f_{i,TCD} A_{i,TCD} - A_{\text{metano},FID}} \quad (3.2)$$

$$y_{i,TCD} = \frac{f_{i,TCD} A_{i,TCD}}{\sum f_{i,TCD} A_{i,TCD} + \left(\frac{A_{\text{metano},TCD}}{A_{\text{metano},FID}} \right) \sum f_{i,FID} A_{i,FID} - A_{\text{metano},TCD}} \quad (3.3)$$

sendo:

$f_{i,FID}$ = fator de resposta (da padronização) do composto i no FID.

$f_{i,TCD}$ = fator de resposta (da padronização) do composto i no TCD.

$A_{i,FID}$ = área do composto i sob a curva no FID.

$A_{i,TCD}$ = área do composto i sob a curva no TCD.

Os compostos hidrogênio, dióxido de carbono, água, argônio têm a sua fração molar calculadas pela Equação 3.2. Enquanto que para os compostos etano, eteno, benzeno e tolueno, calcula-se pela Equação 3.3. Como o metano é identificado em ambos os detectores, sua fração molar é definida tanto pela Equação 3.2 quanto pela Equação 3.3.

3.3.2. Procedimento Experimental

O reator recebeu massa de catalisador variando entre 200mg e 1000mg. A primeira etapa da reação consistiu no aquecimento do reator, da temperatura ambiente até a temperatura de reação (na faixa entre 700 - 750°C) com vazão de argônio de $2,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ por 50 minutos. Em seguida foi iniciada a ativação “in situ” do catalisador, diminuindo a

vazão de argônio para $1,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e introduzindo H_2 com vazão de $3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, permanecendo nessa mistura ($4,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) durante 2 horas. Posteriormente, a vazão de H_2 foi interrompida permanecendo a vazão do argônio no mesmo valor por aproximadamente 1 hora. Após a verificação da ausência de hidrogênio na linha, a vazão de argônio foi regulada para o valor variando na faixa de $84 \times 10^{-6} - 120 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ fornecendo tempo espacial de valor no intervalo [1080-4919] $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{m}^3$. Finalmente foi iniciada a alimentação com metano, também variando na mesma faixa de vazão do argônio, uma vez que a proporção na alimentação em sua maior parte dos testes foi de $1\text{CH}_4:1\text{Ar}$.

O cromatógrafo em linha com a saída do reator realizou injeções periódicas (sendo 27 minutos o tempo de duração de cada análise, com intervalo de 10 minutos). O tempo de reação total máximo foi estipulado em 24 horas (1440 minutos), devido à desativação do catalisador. O forno foi desligado e quando a temperatura atingiu $300 \text{ }^\circ\text{C}$, procedeu-se a determinação da concentração padrão da reação de metano e argônio.

3.3.3. Definição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados

O fluxo molar de cada composto na saída do reator foi determinado pela Equação abaixo:

$$F_i = y_i F_T \quad (3.4)$$

sendo:

F_i = fluxo molar do composto i (mol de i/h)

y_i = fração molar do composto i

F_T = fluxo molar total (mol/h)

A Equação total de fluxo de gás na entrada e saída do reator pode ser descrita como:

$$F_T^{\text{entrada}} \times y_{\text{Ar}}^{\text{entrada}} = F_T^{\text{saída}} \times y_{\text{Ar}}^{\text{saída}} \quad (3.5)$$

sendo:

F_T^s = fluxo molar total na entrada/saída do reator (mol /h).

y_{Ar}^s = fração molar de argônio na entrada/saída do reator.

A partir da Equação 2.19 foram desenvolvidas as Equações 3.6 a 3.8 para a definição da conversão total do metano, a conversão do metano em cada produto (com base no número

de moles de carbono no produto) e seletividade de cada produto que contém átomo de carbono (incluindo o CO₂):

$$x_T(\%) = \frac{(F_{CH_4}^{Ent} - F_{CH_4}^{Sai})}{F_{CH_4}^{Ent}} \quad (3.6)$$

$$x_i(\%) = \frac{n_i F_i}{F_{CH_4}^{Ent}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$S_i(\%) = 100 \times \frac{n_i F_i}{F_{CH_4}^{Ent} - F_{CH_4}^{Sai}} \quad (3.8)$$

sendo:

$x_T(\%)$ = Conversão do Metano (adimensional),

y_i^g = fração molar do composto i na entrada/saída do reator (adimensional),

$S_i(\%)$ = Seletividade do produto em base carbônica (percentagem),

$F_{CH_4}^g$ = Fluxo molar de metano na entrada/saída do reator (mol/h),

n_i = número de moles de carbono no produto i,

F_i = Fluxo molar do composto i na saída do reator (mol/h).

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

$$r_i = \frac{F_i}{W} \quad (3.9)$$

sendo:

W = massa do catalisador usada nos ensaios experimentais (g).

A taxa de consumo de metano foi avaliada do seguinte modo:

$$-r_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{Ent} - F_{CH_4}^{Sai}}{W} \quad (3.10)$$

Foi definida a escolha do reator diferencial considerando a altura do leito de partículas (aproximadamente 1,1 cm) e as baixas conversões de metano observadas ao longo do processo (abaixo de 10% no estado estacionário),

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as caracterizações realizadas sobre o suporte HZSM-12 e o catalisador Ru_Mo/HZSM-12 usando as técnicas de DRX, Análise superficial BET, EDX, MEV, FT-IR, Análise elementar e Análise Termogravimétrica, bem como os resultados dos testes catalíticos realizados.

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Análises de difração de raios-X foram realizadas durante o processo de síntese do catalisador Ru-Mo/HZSM-12 desde a fase preliminar após a cristalização do gel de síntese da zeólita NaZSM-12 em autoclave, calcinação, troca iônica com íons NH_4^+ , nova calcinação, impregnação de sais dos metais (Mo e Ru) e posterior tratamento térmico.

Os difratogramas das amostras retiradas em cada etapa de síntese da zeólita NaZSM-12 foram analisados e comparados com os padrões apresentados na literatura (Treacy et al., 2001; Portal IZA, 2007) e estão apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3

Na Figura pode-se verificar análise da primeira etapa da síntese, a zeólita na forma sódica, antes e depois da calcinação. Conforme já foi citado na metodologia de síntese, a calcinação é realizada com a finalidade de retirar o direcionador.

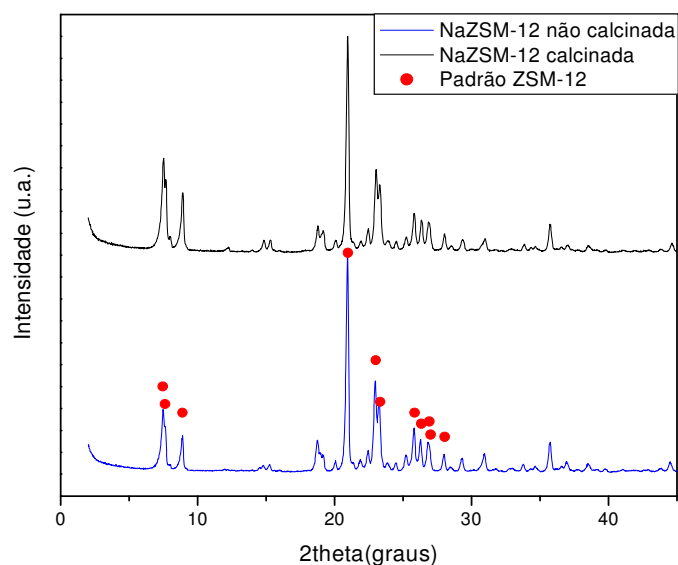


Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X da zeólita padrão ZSM-12, da zeólita NaZSM-12 não calcinada e calcinada.

A partir da análise dos difratogramas é possível verificar que as amostras NaZSM-12 não calcinada e calcinada, apresentaram um padrão de difração típico de uma estrutura ZSM-12, com pequenas diferenças nas intensidades dos picos.

Pode-se observar um pequeno aumento na intensidade dos dois primeiros picos característicos, em 2θ igual a $7,62^\circ$ e $8,9^\circ$, após a calcinação. Tal fato possivelmente é devido à saída de fragmentos do direcionador oclusos nos canais da zeólita.

A Figura 4.2 mostra os difratogramas para as amostras da zeólita sintetizada, na forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{ZSM-12}$), obtida após a troca iônica com solução aquosa de cloreto de amônio, e da zeólita na forma ácida (HZSM-12) formulada após decomposição térmica da zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-12}$. Evidencia-se que a estrutura cristalina se mantém inalterada, reforçando a idéia que a decomposição térmica não promoveu modificação estrutural. A manutenção da cristalinidade pode ser confirmada comparando-se o difratograma da zeólita HZSM-12 sintetizada com o padrão (Figura 4.3).

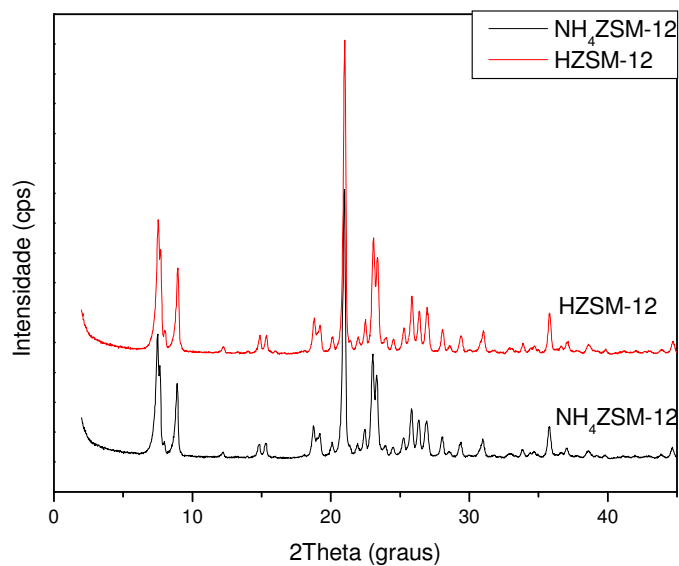


Figura 4.2 - Difratoogramas de raios-X da zeólitas NH₄ZSM-12 e HZSM-12.

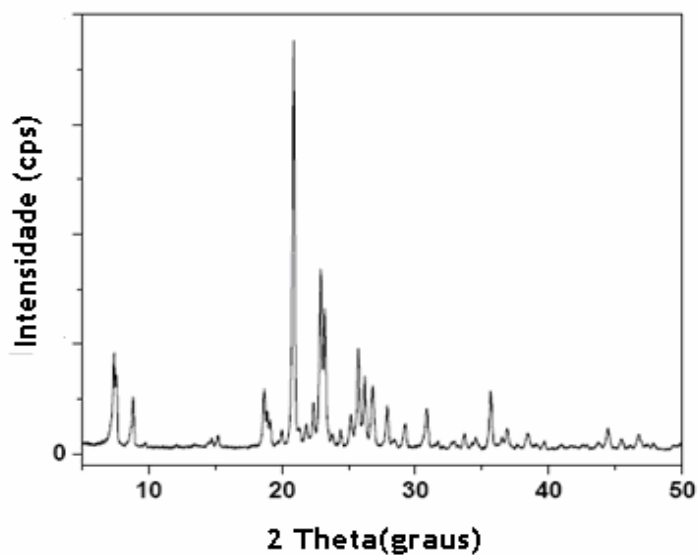


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da zeólita HZSM-12 padrão (Silva, 2004).

Os difratogramas de raios-X das amostras da zeólita impregnada com molibdênio (Mo/HZSM-12) e da zeólita impregnada com molibdênio e rutênio (Ru_Mo/HZSM-12) estão apresentados na Figura , onde perfis similares podem ser evidenciados. Conclui-se então que o processo de impregnação dos metais não ocasionou mudanças estruturais notáveis. Isso se

deve possivelmente ao baixo teor dos metais incorporados que não foi suficiente para promover qualquer distorção significativa na estrutura global da zeólita.

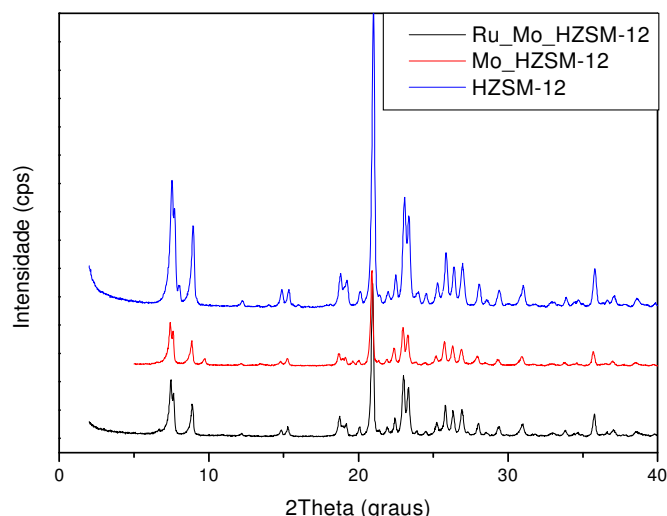


Figura 4.4 - Difratomogramas de raios-X da zeólita HZSM-12 e dos catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12.

Comparando-se a intensidade dos picos de baixo ângulo, abaixo de $2\theta = 10^\circ$, para a zeólita HZSM-12 e catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12 também se observa uma diminuição da intensidade destes após a impregnação dos metais, o que mostra a sensibilidade desses à presença de qualquer espécie metálica dentro dos canais da zeólita. Nenhum deslocamento nas respectivas posições dos picos é verificada, indicando que as espécies metálicas estão nas cavidades e/ou superfícies dos catalisadores. Resultados semelhantes também foram encontrados por diversos pesquisadores (Lu et al., 1999; Iglesia et al., 1999; Su et al., 2002; Liu et al., 2005; Li et al., 2006).

A presença de uma nova fase cristalina não foi verificada, pois não foi encontrado o pico referente à RuO_2 ou a outros óxidos de rutênio. Cristais de MoO_3 e de MoO_x também não foram observados. Estas espécies apresentam reflexões na região de 2θ entre 20 e 30° . Jiang et al. (1999) também não verificaram a presença de cristais de MoO_3 estudando catalisadores de molibdênio suportado em zeólita ZSM-5. Neste caso o teor de molibdênio variou de 2 a 10%. Chen et al., 1995 estudaram os catalisadores de Mo/HZSM-5 com diferentes teores de molibdênio e notaram a presença de cristais de MoO_3 e de MoO_x apenas quando o teor excedeu 10%. Esta técnica não é sensível para baixos teores de metais e existência de íons com tamanho inferior a 3nm, como é o caso dos íons metálicos em estudo, Mo^{6+} (0,12nm) e Ru^{4+} (0,12nm), (Lee, 1999).

Estas observações podem ser um indicativo de que os metais podem estar bem distribuídos sobre a estrutura da zeólita. Esta possibilidade pode ser apoiada pelo fato de que os raios iônicos dos metais são menores que 3nm permitindo que uma parte destes íons metálicos possa também, estar presente no catalisador, dispersa sobre a superfície externa da zeólita (Jiang et al., 1999; Li et al., 2006).

4.1.2. Caracterização textural pelo método do BET.

A área superficial é uma característica de um material sólido e de grande contribuição para a identificação da pureza e da porosidade do catalisador e compreensão do seu comportamento cinético. A determinação da área superficial da zeólita HZSM-12 e dos catalisadores preparados, Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12, foi realizada através de medida de adsorção de N₂ aplicada às curvas de adsorção obtidas pelo método BET.

Os dados de adsorção de N₂ foram tratados de acordo com o método t-plot (Teixeira et al., 2001) obtendo-se os valores estimados para volume microporoso (V_{micro}), a área externa (S_{ext}) e área de microporos, dos materiais.

As isotermas de adsorção/dessorção utilizadas para os cálculos da área superficial da zeólita HZSM-12 e do catalisador Ru_Mo/HZSM-12 estão ilustradas nas Figura 4 e Figura 4.

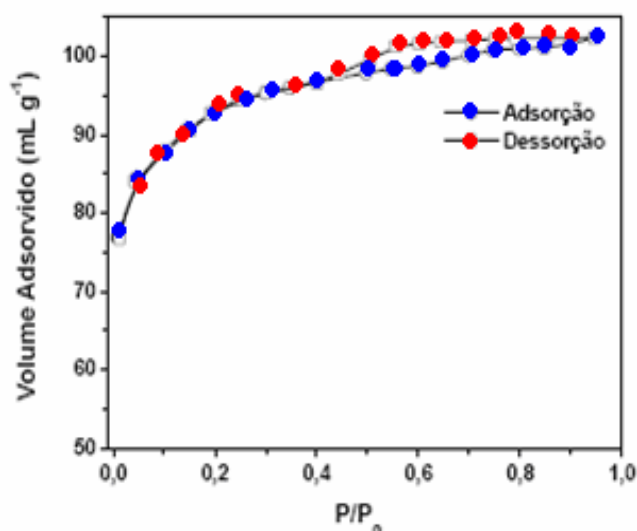


Figura 4.5 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C da zeólita HZSM-12.

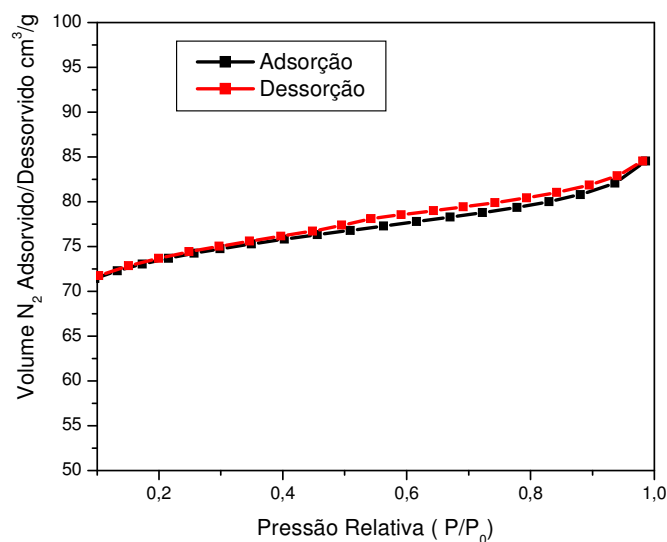


Figura 4.6 – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ru_Mo/HZSM-12.

Analisando os perfis das curvas de adsorção/dessorção no intervalo de (P/P_0) de 0,50 a 0,95, verifica-se existência de isotermas de adsorção características de materiais microporosos (Silva, 2007) onde se observa início de geração de mesoporos. A formação desses mesoporos pode ter acontecido devido à baixa relação Si/Al escolhida e concentração elevada da solução de hidróxido de sódio utilizada na etapa inicial da preparação da zeólita. Estando o alumínio coordenado tetraedricamente a saída de silício é favorecida em meio alcalino, dando origem aos mesoporos, preservando ao mesmo tempo a estrutura microporosa e propriedades ácidas da zeólita HZSM – 12, o que está de acordo com o trabalho realizado por Xiaotong & Panagiotis (2005), que estudaram fatores que podem levar à formação de mesoporos em zeólita unidimensional, como a HZSM-12.

Resultados de caracterização textural para a zeólita HZSM-12, bem como para os catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12 estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 4.1-Resultados da caracterização textural da zeólita HZSM-12 e dos catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12

Amostra	Área superficial BET	Área superficial externa	Área de microporos	Volume do Poro
	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)
HZSM12	251	12	240	0,100
Mo/HZSM12	212	12	200	0,098
Ru_Mo/HZSM12	221	14	207	0,108

Trabalhos da literatura apontam para valores de área superficial próximos aos encontradas neste trabalho (297 m²/g, 265,30 m²/g) com diâmetro de poros definidos na classe dos microporos e ausência de fase contaminante (Silva, 2004; Araújo, 2005).

Dos resultados das análises mostrados na Tabela 4.1 observa-se uma diminuição na área superficial total e área microporosa após incorporação de Mo na zeólita HZSM-12. Tal fato pode ser devido ao bloqueio parcial dos poros da zeólita pelos óxidos de molibdênio formados pela decomposição do sal impregnado, heptamolibdato de amônio, reduzindo assim sua acessibilidade frente aos ensaios de adsorção de N₂. Pedrosa et al. (2006a), estudaram a síntese e caracterização superficial de catalisadores bifuncionais do tipo M*/HZSM-12 (M* = Co, Ni) e, por Análise térmica diferencial (DTA) na faixa de temperatura de 400-600°C verificaram a existência de fenômenos de desaluminização. Tal fenômeno também poderia ter ocorrido no catalisador Mo/HZSM-12, em estudo, o que contribuiria para a diminuição da área superficial total.

Observa-se também um aumento discreto da área superficial para o catalisador Ru_Mo/HZSM-12 em relação ao MoHZSM-12, que pode ser justificado pelo possível rearranjo dos óxidos de molibdênio, na estrutura zeolítica, durante o processo de impregnação do rutênio, atuando como promotor. De acordo com Silva (2004), a zeólita HZSM-12 contém diversos espaços vazios que podem levar a uma maior relação entre a área externa e o volume da partícula o que possibilita a explicação desse rearranjo.

4.1.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raio -X

Associados aos estudos de caracterizações microscópicas do catalisador Ru_Mo/HZSM-12, 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 evidenciaram a presença de silício, alumínio e oxigênio (além de carbono e ouro usados na preparação da amostra), molibdênio e rutênio. O espectro de energia dispersiva para o catalisador Ru-Mo/HZSM-12 está mostrado na Figura 4.

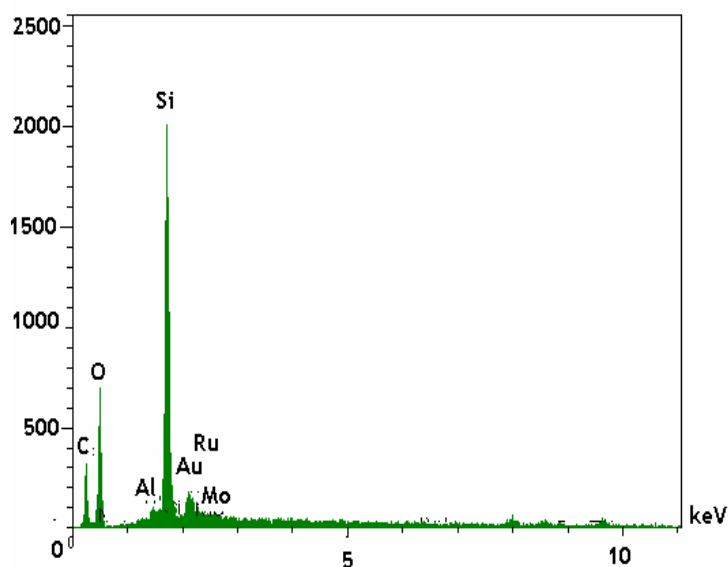


Figura 4.7 - Espectro de energia dispersiva para o catalisador Ru-Mo/HZSM-12

Foi também realizado um mapeamento da composição química, considerando valores pontuais para cinco repetições, tendo sido tirada uma média e os resultados quantitativos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4.2 - Elementos identificados através da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X.

Elemento	EDX1	EDX2	EDX3	EDX4	EDX5	Média
O	66,68	60,68	43,50	48,70	47,64	53,44
Al	0,70	1,01	1,42	1,34	1,39	1,17
Si	29,24	35,51	52,27	46,17	46,89	42,02
Mo	1,85	1,78	1,54	3,18	2,30	2,33
Ru	1,54	1,02	1,29	0,60	0,78	1,04
Σ	100,01	100,00	100,02	100,00	100,00	100,01
Razão Si/Al	42	35	37	35	34	36

A partir desses dados, foi calculada a razão Si/Al com um valor de 36, próximo ao escolhido na síntese da zeólita (Si/Al = 40), este valor de razão pode justificar a geração de mesoporos discutida anteriormente.

O teor médio de Mo encontrado ficou abaixo do valor teórico (3%), enquanto que para o rutênio foi encontrado um valor superior ao estimado na preparação do catalisador Ru_Mo/HZSM-12 (0,5%). Vale salientar que essa técnica envolve medições do tipo pontuais, portanto não mostra a verdadeira distribuição dos metais no suporte do catalisador. No

entanto dá uma indicação da incorporação dos metais na estrutura zeolítica o que neste trabalho foi interessante uma vez que não foram realizadas análises químicas por absorção atômica para determinar o teor de metal incorporado.

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem do catalisador Ru_Mo/HZSM-12 obtida por microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 2000x, está ilustrada na Figura 4.

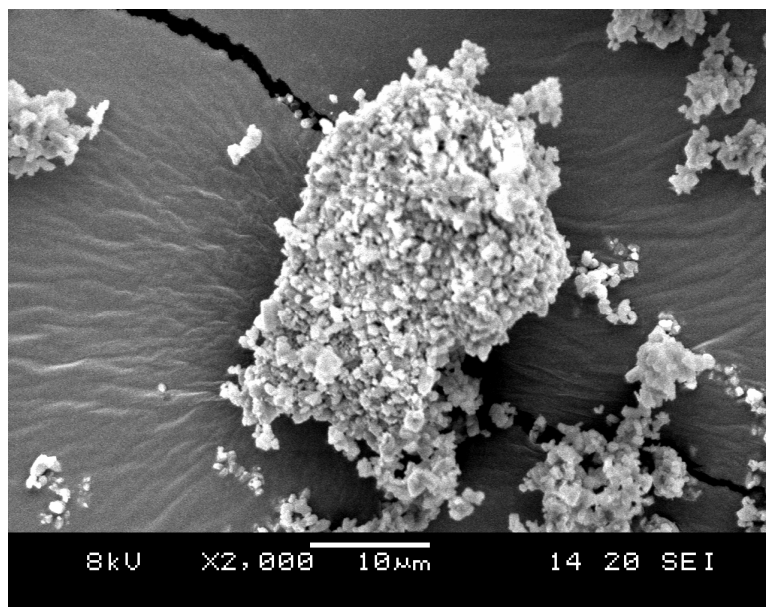


Figura 4.8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador Ru_Mo/HZSM-12. Ampliação 2000x.

Análise morfológica através da micrografia eletrônica de varredura do catalisador Ru_Mo/HZSM-12 mostra um típico aspecto de material aglomerado que este apresenta uma superfície de aspecto heterogêneo, sendo formado por aglomerados de pequenos cristallitos. Uma análise mais detalhada não é possível realizar uma vez que a imagem foi feita com uma ampliação de 2000x, muito baixa para visualizar morfologia para o material.

4.1.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de absorção na região do infravermelho têm origem nos diferentes modos de vibração e rotação de moléculas e grupos funcionais cujas frequências 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 & Ribeiro, 1987; Mendham et al., 2002).

Os espectros FTIR, na região entre 4000 e 400cm^{-1} , foram obtidos para a zeólita HZSM-12 e para os catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru-Mo/HZSM-12 e estão apresentados na Figura 4.

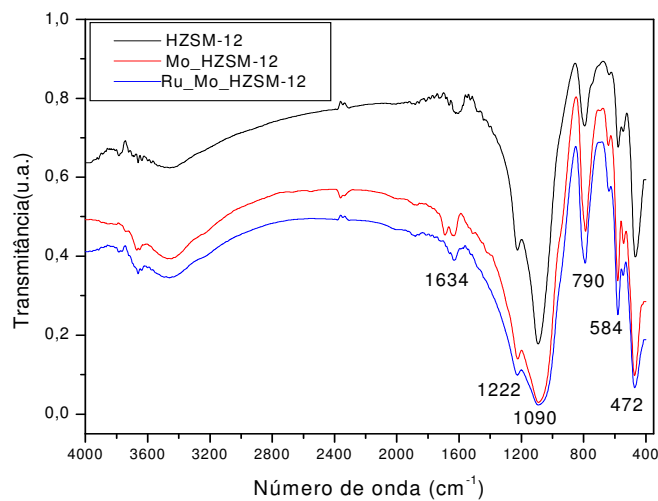


Figura 4.9 – Espectros do Infravermelho com transformada de Fourier para a zeólita HZSM-12, catalisadores Mo/HZSM12 e Ru_Mo/HZSM-12.

As principais bandas de cada espectro foram assinaladas e estão sucintamente descritas na Tabela 4.

Tabela 4.3 – Bandas espectrais obtidas por FT-IR para a zeólita HZSM-12.

Tipo de Vibração	Número de Onda (cm^{-1})
1. Interna aos tetraedros	
1.1. Estiramento Assimétrico	1090
1.2. Flexão (T-O)	473
2. Externa aos Tetraedros	
2.1. Estiramento Assimétrico	1222
2.2. Estiramento Simétrico	790
2.3. Anel Duplo de 5 membros	584

As bandas associadas à zeólita HZSM-12 e descritas na Tabela 4.3 foram observadas para os catalisadores Mo/HZSM12 e Ru_Mo/HZSM-12.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras, mostraram bandas referentes às vibrações internas dos tetraedros TO4 e às ligações entre os tetraedros, confirmando a manutenção da estrutura zeolítica fortalecendo a idéia de que apesar de submetido a vários tratamentos térmicos, os materiais preparados não sofreram alteração significativa em suas estruturas, fato que foi evidenciado nas análises de raios-X..

A comparação dos espectros de infravermelho obtidos para HZSM-12 com aqueles observados para os catalisadores Mo/HZSM-12 Ru_Mo/HZSM-12 não revela o surgimento de bandas adicionais atribuídos à presença de óxidos de molibdênio e de rutênio. 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 preparado não permitem a observação de bandas de absorção no IR 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 foi discutido nas análises de difração de raios-X, anteriormente e confirmadas também por diversos autores quando usaram catalisadores tipo Ru_Mo/HZSM-5 (Lu et al., 1999; Iglesia et al., 1999; Su et al., 2002; Liu et al., 2005; Li et al., 2006).

4.1.6. Análise Termogravimétricas (TG/DTA)

Resultados encontrados por Silva (2004) com relação à análise termogravimétrica da zeólita ZSM-12 na forma não calcinada foram tomados como referência para o desenvolvimento dos suportes preparados (Figura 4.10).

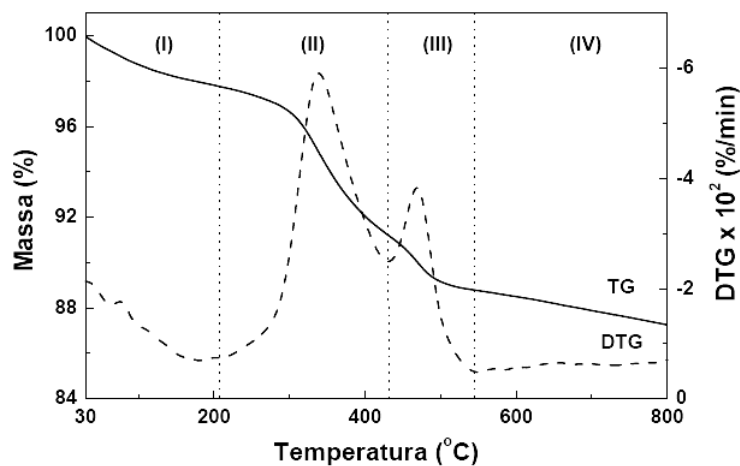


Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ZSM-12 não calcinada mostrando a remoção do direcionador orgânico MTEA (Silva, 2004).

De acordo com autor, a análise da curva TG ilustrada na Figura 4.10 da zeólita ZSM-12 (na forma não calcinada, obtida em atmosfera de N₂) apresenta quatro etapas principais de perda de massa atribuídas aos seguintes eventos:

1. Dessorção de água intracristalina;
2. Saída do MTEA + ligado fracamente à superfície;
3. Decomposição do direcionador MTEA+ fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura);
4. Remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico.

Nas Figuras 4.11 a 4.13 são apresentadas as curvas TG/DTA para os catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru-Mo/HZSM-12, não calcinados e do Ru-Mo/HZSM-12 após 24h de reação.

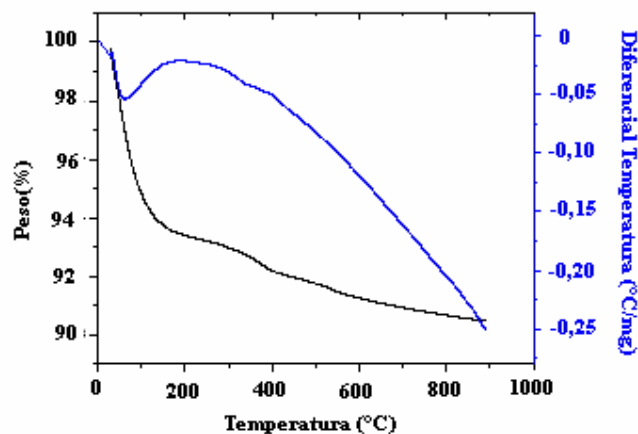


Figura 4.11 -- Curvas termogravimétricas TG/DTA do suporte MoHZSM-12 não calcinado

Analisando a Figura 4.11 observa-se perda de água intracristalina na faixa de temperatura abaixo de 200°C, provável saída de amônia na faixa de temperatura entre 300 – 400°C e uma perda de massa, na região entre 400 – 600 °C. Pedrosa et al. (2006a) estudaram catalisadores Co/HZSM-12 e Ni/HZSM-12 e verificaram através de medidas de Análise térmica diferencial (DTA) que na faixa de temperatura de 400-600 °C perda de massa poderia estar relacionada a existência de fenômenos de desaluminização. Tal fenômeno também poderia ter ocorrido no catalisador Mo/HZSM-12, em estudo, o que contribuiria para a diminuição da área superficial total, conforme resultados de análises de medida de área superficial por BET, discutidos anteriormente.

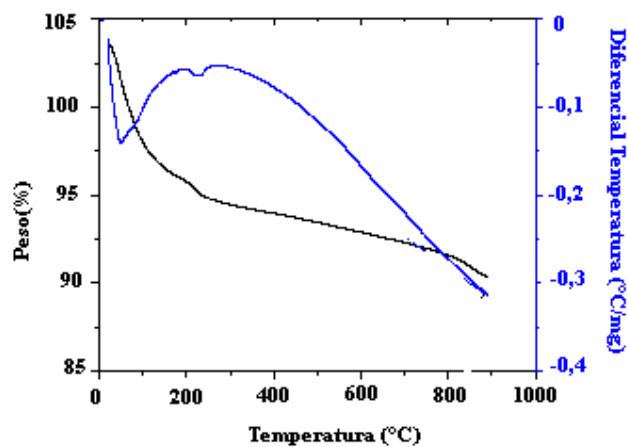


Figura 4.12 – - Curvas termogravimétricas TG/DA do catalisador Ru_MoHZSM-12 não calcinado.

Na Figura 4.12, observa-se também perda de água intracristalina na temperatura abaixo de 200 °C e um segundo pico na faixa entre 200 – 300 °C que pode ser atribuído à saída de íons cloreto residuais que ficaram ocluídos na zeólita, durante a impregnação com cloreto de rutênio (III). Verifica-se também perda de massa em temperatura superior a 800 °C, que possivelmente corresponde à sublimação do MoO_3 formado durante a decomposição do molibdato de amônio.

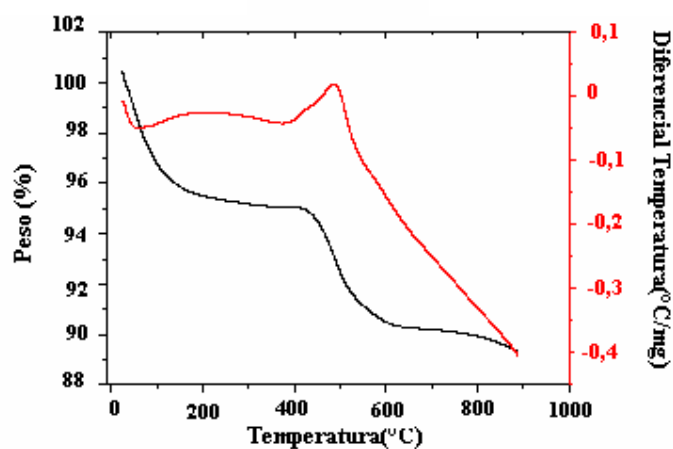


Figura 4.13 – - Curvas termogravimétricas TG/DTA do catalisador Ru_MoHZSM-12 após reação.

Pela análise da curva termogravimétrica observa-se uma perda de massa correspondente à saída de água intracristalina, na mesma faixa de temperatura verificada nas curvas anteriores e uma perda de massa entre 400 – 600 °C que corresponde a um pico exotérmico evidenciando reação química provavelmente devido à presença de coque depositado na superfície do catalisador após a reação.

4.1.7. Análise Elementar

A análise elementar realizada com o catalisador Ru_Mo/HZSM-12 usado os testes catalíticos foi realizada com o objetivo de identificar a composição básica do coque depositado na superfície e/ou sistema interno de poros do catalisador.

Os resultados obtidos com amostra de catalisador usado em reações com 24 horas de duração estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. 4 - Resultados de Análise Elementar versus Tempo Espacial para o catalisador Ru_Mo/HZSM-12, após reação com 24h de duração.

Tempo Espacial (gcat.h/m ³)	Resultados (%)		Composição do Coque(%)	
	Carbono	Hidrogênio	Carbono	Hidrogênio
3267	6,62	0,66	90,90	9,09
3705	5,54	0,88	86,22	13,78
3906	6,25	0,86	87,91	12,09
4250	3,10	0,62	83,43	16,57
4919	2,75	0,87	75,89	24,11

Observa-se também que a composição do coque varia de acordo com o valor do tempo espacial utilizado em cada reação. À medida que este aumenta, há também um aumento do teor de hidrogênio no coque. Conforme já foi discutido por diversos autores (Shu et al., 2002 e 2003; Iglesia et al., 2001), 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 dois carbonos (etano, eteno) aos aromáticos para formar hidrocarbonetos poliaromáticos sobre os sítios ácidos da zeólita (Jiang et al., 1999; Guisnet & Magnoux, 2001; Iglesia 2002; Guisnet & Ribeiro, 2004), conforme sumarizado na Figura .

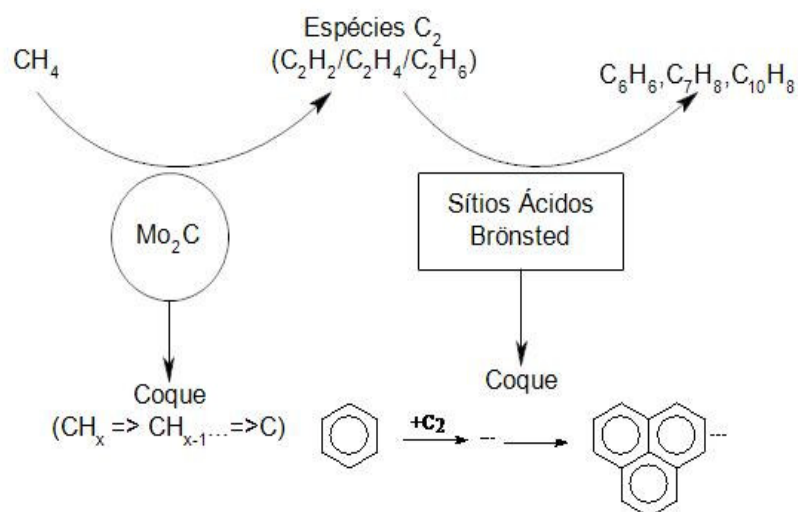


Figura 4.14 – Mecanismo proposto para as reações envolvidas no processo de formação do coque durante a DAM (Cavalcanti Filho, 2007).

Com base no mecanismo acima para a formação do coque e das quantificações listadas na Tabela 4.4, como no caso de reações em série, se observa que um aumento do tempo de contato favorece a formação de poli-aromáticos, os quais possuem teores maiores de hidrogênio se comparado com coque oriundo da abstração de hidrogênio. Assim, um incremento do tempo espacial aumentaria a quantidade de hidrogênio na composição do coque.

4.2. Testes Catalíticos

A quantificação dos produtos obtidos na reação DAM foi realizada com auxílio de um cromatógrafo a gás, descrito anteriormente. Foram detectados, além de metano e argônio (padrão interno), os compostos, eteno, etano, benzeno, tolueno, água e hidrogênio.

Na Figura 4.15 está ilustrado curva de conversão total do metano e conversão em produtos de uma reação DAM realizada com fração molar de metano na alimentação (Y_{A0}) igual a 0,5.

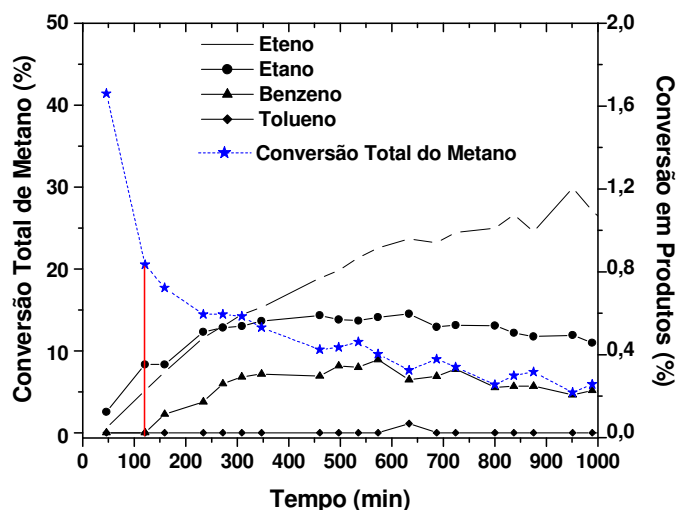


Figura 4.15 – Curva de conversão do metano em reação DAM
 $T=700^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{atm}$, $Y_{A0}=0,5$ e $\tau=3906\text{ g.h/m}^3$

Pode se identificar o período de indução, conforme descrito na revisão de literatura, demarcado pela linha vertical vermelha, quando houve a formação dos carbetos (Mo_2C) que são os sítios ácidos metálicos responsáveis pela ativação do metano. A partir desse período há a formação de produtos tais como etano, eteno e em seguida inicia-se a conversão em benzeno.

A seguir são apresentados os resultados obtidos na conversão total do metano (X_T) e conversão do metano em benzeno (X_B) com avaliação do efeito do tempo espacial (τ_w) cujo valor varia na faixa de 2878 a 4490 g.h/m^3 , sendo os ensaios reacionais realizados na temperatura de 700°C ; pressão atmosférica e fração molar da alimentação de metano (Y_{A0}) de $0,50$. Visando à análise do efeito da fração molar de alimentação do metano sobre X_T e X_B , experimentos preliminares foram realizados com valores de Y_{A0} de $0,25$ e $0,50$, para um tempo espacial de 346 g.h/m^3 , temperatura de 700°C e pressão de 1 atm . Estudos iniciais de quantificação do efeito da temperatura da reação foram também desenvolvidos testando valores de 700 e 750°C , sendo o tempo espacial em torno de 4200 g.h/m^3 , fração molar de metano na alimentação de $0,50$ e pressão de 1 atm . Na parte final, tentou-se ajustar os resultados experimentais de conversão de metano em benzeno adotando-se um modelo cinético de tipo fenomenológico e considerando que o catalisador funciona em regime químico.

Para os cálculos nesses testes catalíticos foram utilizadas as equações para a conversão e seletividade de acordo com Liu et al.(1999), descritas no Capítulo 3, seção 3.3.1.

4.2.1. Efeito do tempo espacial

Os resultados da conversão do metano em benzeno em função do tempo de reação, para os diferentes tempos espaciais estudados, são apresentadas nas Figura 4.16 a Figura 4-. Nelas são identificadas três etapas: uma etapa inicial chamada de período de indução onde ocorre um consumo apreciável do reagente, seguida de uma etapa de estabilização da conversão do hidrocarboneto alcançando valores constantes e finalmente uma terceira etapa onde cai a taxa de reação do metano. Conforme já foi proposto por diversos autores que estudaram a DAM sobre Ru_Mo/HZSM-5 (Iglesia et al., 2001; Li et al., 2006; Liu et al., 2005; Hamid et al., 2000; Bouchy et al., 2000; Solymosi & Szöke, 1996a; Wang et al., 1997a e 1997b; Shu et al., 1997 e 1999), o período de indução observado durante o início da reação de desidro-aromatização corresponde a etapa reacional de redução de MoO₃ em carbetos e oxicarbets que são as espécies de ativação do metano durante a DAM, conforme já descritas através das equações 2.6-2.9 na seção 2.4.

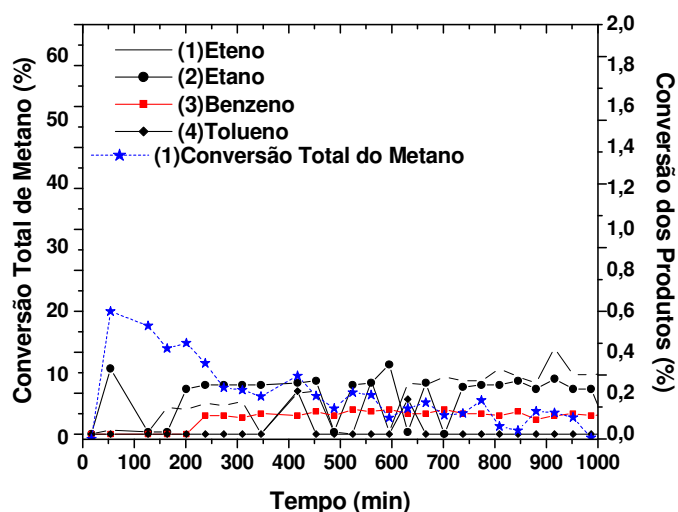


Figura 4-16 - Conversão do metano em benzeno em função do tempo para tempo espacial de 2878 gcat.h/m³, Y_{A0} = 0,50, T=700°C e pressão atmosférica.

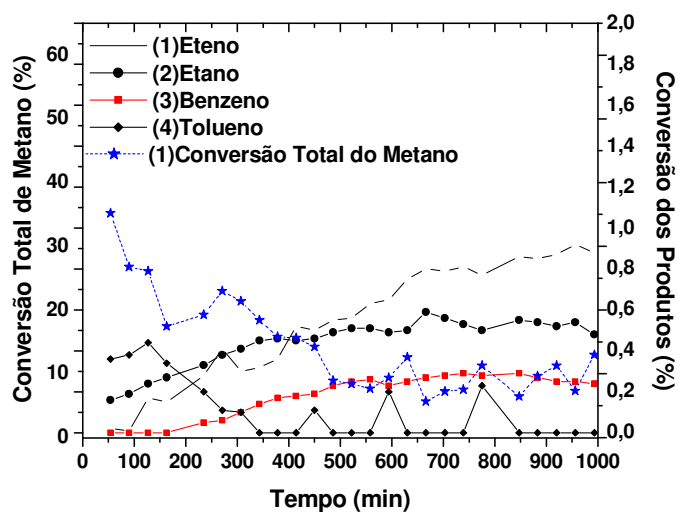


Figura 4.17 - Conversão do metano em benzeno em função do tempo para tempo espacial de 3705 gcat.h/m³, $Y_{A0} = 0,50$, $T=700^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica.

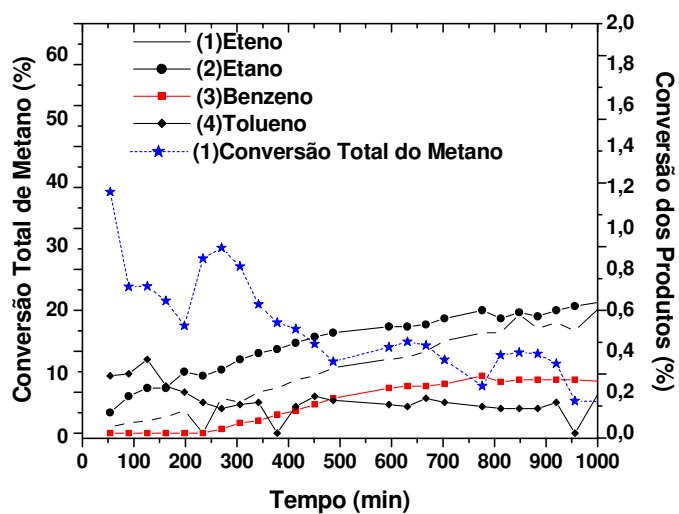


Figura 4.18 - Conversão do metano em produtos carbônicos em função do tempo para tempo espacial de 4250 gcat.h/m³; $Y_{A0} = 0,50$; $T=700^{\circ}\text{C}$ e Pressão Atmosférica.

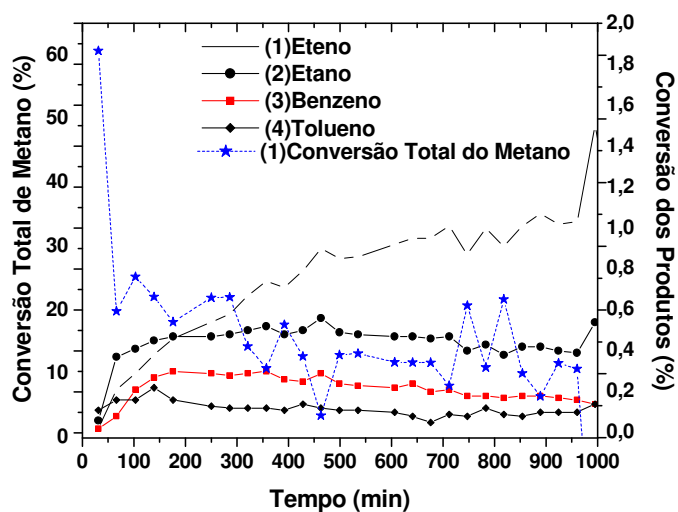


Figura 4-19 – Conversão do metano em produtos carbônicos em função do tempo para tempo espacial de 4490 gcat.h/m^3 ; $Y_{A0} = 0,50$; $T=700 \text{ }^\circ\text{C}$ e Pressão Atmosférica.

A Figura 4 mostram a conversão de metano em benzeno obtida no estado estacionário em função do tempo espacial.

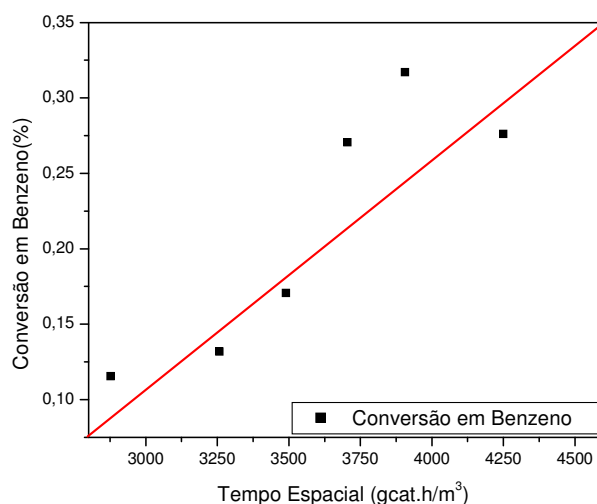


Figura 4.20- Conversão do metano em benzeno obtida no estado estacionário em função do tempo espacial a $T = 700^\circ\text{C}$ e $Y_{A0} = 0,50$.

Quando se considera apenas a conversão alcançada no estado estacionário em função do tempo espacial, conforme mostrado nas Figuras 4.16 a Figura 4.19, o aumento da

conversão do metano em benzeno com o aumento do tempo espacial se torna bem evidente, em acordo com os resultados obtidos por diversos autores na literatura como Chen et al.(1995); Rival et al. (2001); Iliuta et al. (2002b); Skutil e Taniewski (2006) que realizaram estudos de desidro-aromatização de metano sobre catalisadores Mo/HZSM-5 e Ru_Mo/HZSM-5. A observação quantitativa mostra que os valores de X_B aumentam aproximadamente de 0,12 para 0,28% à medida que o tempo espacial adotada valores crescentes entre 2878 e 4490 g.h/m³ g.h/m³, conversões de metano em benzeno muito aquém daqueles apresentados pelos autores dos trabalhos acima supracitados que registraram valores de X_B de 5 a 10%, em condições operacionais praticamente idênticas, porém com suporte catalítico constituído da zeólita ZSM-5.

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 em benzeno foi avaliado, mantendo o tempo espacial a 346 g.h/m³, a temperatura a 700 °C e a pressão a 1 atm, sendo os resultados apresentados na Figura 4.

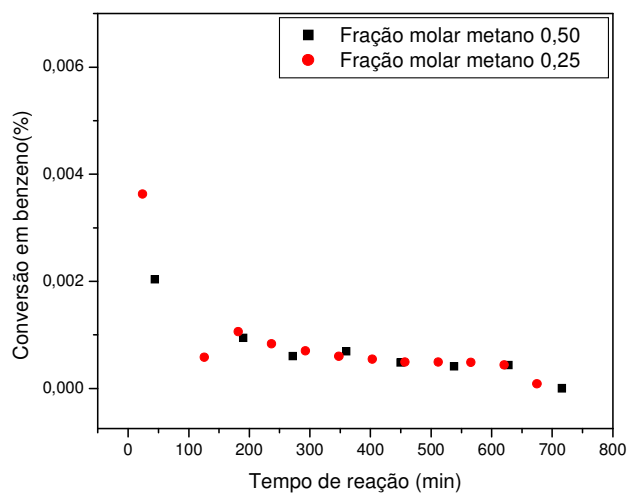


Figura 4.21 - Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes frações molares de metano na alimentação a $T = 700^{\circ}\text{C}$ e $\tau_w = 346 \text{ g.h/m}^3$.

Evidencia-se que o aumento da fração molar do metano na alimentação de 0,25 para 0,50 não afetou significativamente a conversão do metano em benzeno. Trabalhos de Iliuta et

al (2003) e recentemente de Cavalcanti-Filho (2007) apontam para uma redução da conversão em benzeno (X_B) à medida que se aumenta Y_{AO} .

4.2.3. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura da reação o sobre a conversão do metano em benzeno foi quantificado, mantendo o tempo espacial em 4200 g.h/m^3 , a fração molar de alimentação de metano a 0,50 e a pressão a 1 atm, sendo os resultados apresentados na Figura 4.

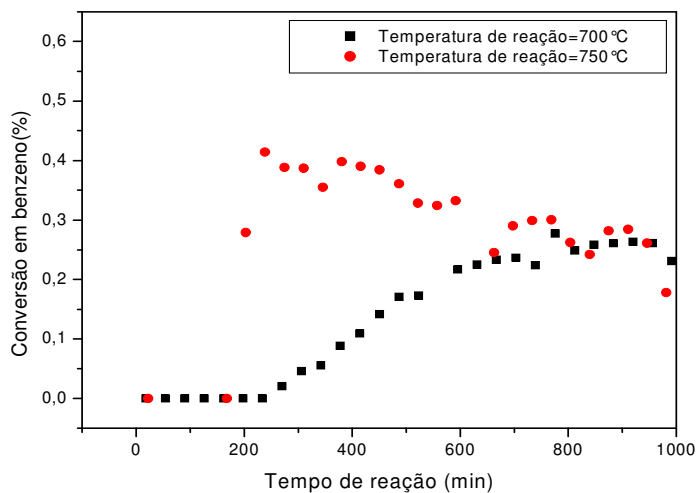


Figura 4.22 – Conversão do metano em benzeno em função do tempo para diferentes temperaturas, $\tau_w = 4200 \text{ g.h/m}^3$, $Y_{AO}=0,50$, $P=1\text{atm}$

Constata-se, de um lado, que a duração do período de indução diminui quando a temperatura da reação passa do valor de 700 para 750°C, todavia, este resultado merece confirmação com o desenvolvimento de outros ensaios experimentais adotando uma faixa maior de variação da temperatura. De outro lado, como era esperado, a conversão do metano em benzeno aumentou com o incremento na temperatura.

5. MODELAGEM CINÉTICA

A ausência de informações fundamentais associada à complexidade da reação de desidro-aromatização do metano e a contínua formação de coque impossibilitou o desenvolvimento de um modelo cinético mecanístico. Orientou-se, então, para a elaboração de um modelo fenomenológico, semelhante ao proposto por Rival et al. (2001), considerando apenas a reação reversível principal formando exclusivamente benzeno e hidrogênio (equação 5.1), desprezando a formação de outros aromáticos (tolueno) e os depósitos de carbono.



A lei de velocidade fenomenológica proposta é dada pela expressão 5.1.2

$$R_M = k_1 \left[(P_M)^\alpha - \frac{1}{K_p} (P_B)^\beta (P_H)^\gamma \right] \quad 5.2$$

Sendo:

R_M = taxa de formação de benzeno (mol/gcat.h).

α, β, γ = ordens de reação em relação ao metano, benzeno e hidrogênio, respectivamente.

P_M = Pressão parcial do metano (atm)

P_B = Pressão parcial do benzeno (atm)

P_H = Pressão parcial do hidrogênio (atm)

k_1 = constante de velocidade da reação direta do metano (mol/g_{cat}.h.atm)

K_p = constante de equilíbrio da reação de DAM em termos de pressão.

Os valores de K_p foram determinados com base em dados termodinâmicos disponíveis na literatura, sendo os procedimentos de cálculo apresentados no Anexo I.

Os dados utilizados para avaliação cinética estão descritas no Anexo III.

As constantes k_1 , α , β e γ otimizadas com uso da rotina NLINFIT do programa computacional Matlab®, estão listadas na Tabela 5 abaixo apresentada:

Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos para o modelo (Equação 5.2) adotado neste trabalho

Constantes	Valores do Modelo Cinético	Erros (\pm)
k_1 (mol/g.h.atm)	20,85	$0,3 \cdot 10^{-4}$
α (ordem do Metano)	-0,10	0,2
β (ordem do Benzeno)	1,5	0,1
γ (ordem do Hidrogênio)	-1,5	0,1

A qualidade do ajuste alcançado pode ser avaliada a partir da comparação entre os valores da taxa de formação de benzeno obtidos experimentalmente e aqueles previstos pelo modelo cinético adotado (Figura 5). As incertezas associadas à medida de k_1 , α , β e γ podem ser atribuídas a dificuldades na medida das baixas concentrações de benzeno e a não tão desprezível formação do coque durante o estado estacionário da reação. Todavia, estudos experimentais complementares com análise mais ampla do tempo espacial, razão molar de alimentação do metano e temperatura devem ser efetuados para um ajuste satisfatório dos parâmetros do modelo fenomenológico adotado neste trabalho.

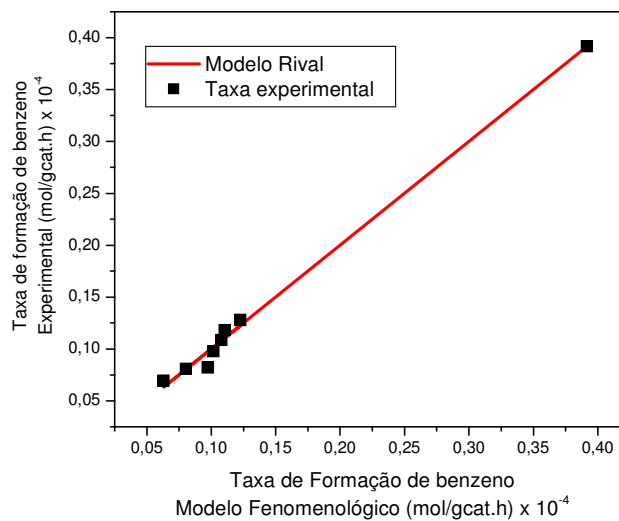


Figura 5.1 – Comparação dos valores de taxa de formação de benzeno experimental e prevista pelo modelo adotado.

Tabela com dados da curva representada na Figura 5.1 estão no Apêndice 1.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusões

A análise dos resultados obtidos da preparação e caracterização da zeólita ZSM-12, do suporte HZSM-12 e dos catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru-Mo/HSZM-12 empregados na reação de desidro-aromatização do metano – DAM, em condições não oxidativas, conduziram às conclusões seguintes:

– O método de preparação da zeólita ZSM-12 foi eficiente, não havendo presença de fases contaminantes conforme evidenciado pela análise de DRX. O processo de troca iônica com solução de NH_4Cl utilizado para formar a zeólita ácida HZSM-12 pode não ter sido eficiente para promover a acidez necessária para a reação. O método de preparação dos catalisadores pode ter afetado a dispersão dos metais durante o processo de impregnação com posterior evaporação do solvente;

- As análises de difração de raios-X, de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e medidas de análise de área superficial por BET, evidenciaram a manutenção da estrutura para a zeólita HZSM-12 e catalisadores Mo/HZSM-12 e Ru_Mo/HZSM-12, apesar de os mesmos serem submetidos a vários processos térmicos durante os procedimento de síntese;

– Os resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X para o catalisador Ru-Mo/HZSM-12 evidenciaram presença de molibdênio e rutênio;

– A formação de coque foi evidenciada através de análise de termogravimetria, no catalisador Ru_Mo/HZSM-12 após 24h de reação;

-

Os resultados dos testes catalíticos de desidro-aromatização do metano sobre 0,5%Ru-3%Mo/HSZM-12 realizados em reator de leito fixo diferencial isotérmico, 700°C, pressão atm, com tempos espaciais τ_w variando entre 2878 a 4490 g.h/m³, e fração molar de alimentação de metano Y_{A0} de 0,50, permitem efetuar as conclusões seguintes:

- Os perfis da conversão do metano em benzeno em função do tempo, para diferentes tempos espaciais, são semelhantes e identificam três etapas bem distintas: uma etapa inicial, período de indução, seguida de uma etapa de estabilização do valor da conversão de metano em benzeno e uma etapa final caracterizada pela queda de consumo de metano;

- O aumento do tempo espacial conduziu a um aumento da conversão do metano para benzeno no estado estacionário. As conversões X_B foram baixas e atingiram valores entre 0,12

e 0,28%, possivelmente devido à possibilidade de baixa dispersão do molibdênio formando sítios metálicos insuficientes e baixa acidez ocasionada pela troca iônica parcial de NH_4^+ por Na^+ .

Estudos preliminares de análise do efeito da fração molar de metano na alimentação e temperatura sobre o desempenho da reação de desidro-aromatização de metano foram realizados e conduziram as conclusões parciais seguintes:

- O aumento da fração molar do metano na alimentação de 0,25 para 0,50, para um tempo espacial de 346 g.h/m^3 , temperatura de 700°C e pressão de 1atm, não afetou significativamente a conversão do metano em benzeno;

- O aumento da temperatura da reação de 700 para 750°C , mantendo o tempo espacial em 4200 g.h/m^3 , a fração molar de alimentação de metano em 0,50 e a pressão em 1 atm, resultou na redução do período de indução da reação com elevação, com era esperado, da conversão do metano em benzeno.

Os dados experimentais de taxa de formação de benzeno foram ajustados de acordo com um modelo fenomenológico, semelhante ao proposto por Rival et al. (2001). O valor otimizado para a constante cinética do modelo, k_1 , foi estimado a $20,85 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ (mol/g.h.atm), ordem em relação ao metano, α a $-0,10 \pm 0,2$, ordem em relação ao benzeno, β a $1,5 \pm 0,1$ e ordem em relação ao hidrogênio, γ a $-1,5 \pm 0,1$. As incertezas associadas à avaliação dos parâmetros do modelo adotado podem ser atribuídas a dificuldades relacionadas à medida das baixas concentrações de benzeno e a significativa formação do coque durante o estado estacionário da reação.

6.2. Perspectivas

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

- Realizar processo de troca iônica da zeólita ZSM-12 com íons NH_4^+ várias vezes a fim de garantir maior acidez;
- Fazer, no método de preparação dos catalisadores, o acompanhamento de variáveis importantes tais como: pH, temperatura, tempo, concentração, agitação;
- Realizar análises químicas dos catalisadores preparados por absorção atômica para determinar o teor de metais incorporados;
- Realizar estudos de medidas de acidez para identificar e quantificar os sítios ácidos formados;
- Analisar o efeito da adição de outros metais como promotores, procurando alternativas ao uso de rutênio tendo em vista o seu alto custo;
- Desenvolver cinéticas capazes de contemplar a complexidade dos mecanismos envolvidos na reação de Desidro-aromatização do metano, utilizando, por exemplo, auxílio de ambientes computacionais adequados (por exemplo, emprego do software CHEMKIN ®);
- Estudar ensaios experimentais em reatores catalíticos com associação de membrana seletiva de hidrogênio visando avaliar o seu potencial para promover a reação DAM em temperaturas menores com redução dos custos energéticos e produção de hidrogênio de alta pureza;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.;SILVA,A.;SOUZA,M.;COUTINHO,A.;AQUIN,J.;MOURA,J; **Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio,** *Adsorption*, **.11**:159-166, 2005.
- ASHLEY, S. **Na Estrada dos Carros a Hidrogênio.** *Scientific American*, 35, abril, 2005. Consulta em 2 de fevereiro de 2006, http://www2.uol.com.br/sciam/conteudo/materia/materia_68.html.
- BAI, J.; LIU,S.; XIE,S.;XU,L.;LIN,L. **Comparison of 6Mo/MCM-22 and 6Mo/ZSM in the MDA Process;** *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, **82**:279-283,2004.
- BAO,X. ;LIU,H.;LI,Y;SHEN,W.;XU,Y.; **MDA over Mo/HZSM-5 catalyst in the absence of oxygen: effects of silanation in the HSZM-5 zeolite;** *Catalysis Today*, **93**:65-72, 2004.
- 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.; SHU, Y.; MA, D.; LIU, X.; HAN, X.; XU, Y. **An MAS NMR Study on the Mo-modified 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.
- 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 Dehydroaromatization of Methane.** *Catalysis Today*, **114**:383-387, 2006.
- CAVALCANTI FILHO,V.O.; **Estudo da Reação de Desidro-Aromatização Não Oxidativa do Metano em Reator de Leito Fixo Diferencial com Catalisador Ru_Mo/ZSM-5;** Julho/2007; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco – Recife, 2007.

-
- CHEN,L; LIN,L.; XU,Z.;ZHANG,T.;LI,X. ; **Promotional effect of Pt on non-oxidative methane transformation over Mo/HZSM-5 catalyst**; *Catalysis Letters A*, **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.
- CHOUDHARY,V; KINAGE,A.;CHOUDHARY,T.; Conversion of lower alkane(s) from natural gas to aromatics; *Science*, **275**:1286-1292, 1997.
- CHU,W.; QIU,F.; Remarkable promotion of benzene formation in methane aromatization with ethane addition; *Topics in Catalysis*, **22**:131-134, 2003.
- CIENFUEGOS,F.; VAITSMAN,D.; Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear, Espectrometria de Raios-X, Análise Térmica. IN: *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, , p.55-106, 417-429, 459-521,523-532, 2000
- 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.; RIBEIRO,F. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbekian, 289 páginas. , Lisboa: 1987
- FROMENT, G.F. e BISCHOFF, K.B. **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2nd, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- GIANNETTO, G.P.; **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**, Editorial Innóvación Tecnológica, Fac. Ingeniería, Universidad Central De Venezuela, 1990.
- GOPAL,S.;SMINIORTIS,P.; **Enhancement of n-hexane cracking activity over modified ZSM-12 zeolites**, *Ind. Eng. Chem. Research*, **44**:4562-4569, 2005.
- GOPAL,S.;SMINIORTIS,P; **Pt/HZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C₅-C₇ n alkanes and simultaneous saturation of benzene**; *Applied Cat.A General*, **247**:113-119, 2003.
- GOPAL,S;SMIRNIOTIS,P; **Deactivation behavior of bifunctional Pt/H-zeolite catalysts during cyclopentane hydroconversion**; *Journal of Catalysis* , **205**:231-236, 2002.
- GUISNET, M.; MAGNOUX, P. **Organic Chemistry of Coke Formation**. *Applied Catalysis Letters A: General*, **212**:83-96, 2001.
- GUISNET,M; RIBEIRO,F.,(2004), **Zeólitos** , Fundação Calouste Gulbekian, 216 páginas. Lisboa,2004
- GUO,Y.;LANGLEY, K.; KARASZ,F.; **Time scale dependence of diffusion in porous materail: Dynamic light scattering and computer simulation**; *The Journal of Chemical Physics* , **93**:7457-7461, 1989.

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.

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.

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

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.; SHU, Y.; KOJIMA, R.; OGAWA, Y.; KURAMOTO, M.; **World Intellectual Property Organization**; Publication number: WO2006011568; (2006). Site: www.wipo.int.

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, 2003.

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 from Japan*, **5(2)**:103-110, 2002.

ICHIKAWA, M.; SHU, Y.; **Catalytic dehydrocondensation methane towards benzene and naphthalene on transition metal supported zeólita catalyst: templating role of zeólita micropores and characterization of active metallic sites;** *Catalysis Today*, **71**:55-62, 2001.

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.; **Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects,** *Journal of Catalysis*, **181**:175-188, 1999.

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.; DING, W.; MEITZNER, G.; **The effects of silanation of external acid sites on the structure and catalytic behavior of Mo/HZSM-12;** *Journal of Catalysis*, **206**:14-22, 2002.

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, 2001.

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.

ILIUTA,M.; ILIUTA,I.; GRANDJEAN,B.; LARACHI,F.; **Kinetics of \methane non-oxidative aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 catalyst;** *Ind.Eng. Chem.Research*, **42**:3203-3209, 2003.

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.

JOBIC,H.; HAHN,K.; KÄRGER,J.; BÉE,M.; TUEL,A.; NOCK,M.; GIRNUS, I.;KEARLEY,G.; **Unidirectional and single-file diffusion of molecules in one-dimensional channel systems;** *Journal Phys. Chem. B*, **101**:5834-5840, 1997.

KÄRGER,J.;VASENKOV,S.; **Quantification of diffusion in zeólita catalysts;** *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**:195-201, 2005.

KEFFER,D.; **The temperature dependence of single-file separation mechanisms in one-dimensional nanoporous materials;** *Chem. Eng. Journal*, **74**:33-45,1999.

KINSKI,I.;MARLER,B.; DANIELS,P.; DEROICHE,C.;GIES,H.; **Structure and properties of composite zeolites silica ZSM-12/para-nitroaniline;** *Microporous and Mesoporous Materials*, **56**:11-18, 2002.

LEE,H.;ZONES,S.;DAVIS,M.; **Zeolite synthesis using degradable structure-directing agents and pore-filling agents;** *Journal Phys.Chem.B*; **109**:2187-2192, 2005.

LEE,J.D.; *Química Inorgânica não tão concisa. 4ª Edição. São Paulo, Edgar Blucher, 1999.*

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 MoC_x Species Formed from MoO_x Associated and Non-associated with Bronsted Acid Sites.** *Applied Catalysis A: General*, **295**:79-88, 2005.

LIU,S.; WANG,L.; OHNISHI,R.; ICHIKAWA,M.; **Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects;** *Journal of Catalysis*, **181**:175-188, 1999.

-
- 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}Al and ^{29}Si 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 bench scale reaction test.** *Catalysis Letters*, **62**:215-220, 1999.
- LUNA, F.; SCHUCHARDT, U.; **Modificação de zeólitas para uso em catálise;** *Química Nova*, 24, Nº6, 885-901, 2001.
- LUNSFORD, J.; **Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century;** *Catalysis Today*, **63**:165-174, 2000.
- 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**:105-114, 2000.
- MAJUNDAR, R.; SARKAR, P.; RAY, U.; MUKHOPADHYAY, M.; *Thermochim Acta*, **43**:335, 1999.
- MARTINS, R.; BORGES, L.; NORONHA, F.; **Characterization of Mo/ZSM-11 and Mo-Ru/ZSM-11 catalysts. Effect of Mo content and Ru addition on the nature of Mo species,** *Natural Gas Conversion VIII*, **167**:25-30, 2007.
- MARTINS, R.L.; **Caracterização de catalisadores,** Curso de catálise, SBP, Porto Alegre, RS, 1986.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel Análise Química Quantitativa,** 6ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2002.
- MITRA, A.; KIRBY, C.; WONG, Z.; HUANG, L.; HUATING, W.; HUANG, Y.; YAN, Y.; **Synthesis of pure-silica MTW powder and supported films;** *Microporous and Mesoporous Materials*, **54**:175-186, 2002.
- MOHANTY, S.; McCORMICK, A.; **Prospects for principles of size and shape selective separations using zeólitas;** *Chem. Eng. Journal*, **74**:1-14, 1999.
- NEUGBAUER, N.; BRÄUER, P.; KÄRGER, J.; **Reactivity Enhancement by molecular traffic control;** *Journal of Catalysis*, **194**:1-8, 2000.
- PEDROSA, A.M.; SOUZA, M.; SILVA, A.; MELO, D.; ARAÚJO, A.; **Effect of cerium, holmium and samarium ions on the thermal and structural properties of the HZSM-12 zeolite;** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **84**:503-509, 2006 a.
- PEDROSA, A.M.; SOUZA, M.; SILVA, A.; MELO, D.; ARAÚJO, A.; **Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite;** *Catalysis Communications*, **7**:791-801, 2006b.

PIRELLA,L.;WANG,L.;ANUNZIATA,O.; **Methane direct conversion to aromatic hydrocarbons at low reaction temperature**; *React. Kinetic Catalysis Letters*, **60**:101-110,1997.

RIVAL,O. ; GRANDJEAN,B.; GUY,C.;SAYARI,A.;LARACHI,F.; **Oxygen-free methane aromatization in a catalytic membrane reactor**; *Indl. Eng. Chem. Research*, **40**:2212-2220, 2001.

ROSINSKI,E.;RUBIN,M.; USA PATENT,N.3,832,449; August 27,1974.

SARIOGLAN, A. et al.; **The effect of support morphology on the activity of HZSM-5 supported molybdenum catalyst for the aromatization of methane**; *Journal of Catalysis*, **246**:35-41, 2007.

SHANTZ,D.; FIELD,C; KOLLER,H.;LOBO, R.; **Guest-host interactions in as-made Al-ZSM-12: implications for the synthesis of zeolites catalysts**; *Journal Phys.Chem.B*, **103** 10.858-10862,1999.

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.

SILVA, A.; **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos**. Junho de 2004. Tese de Doutorado em Eng. Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte- Natal. **2004**.

SILVA, G. A.; **Remoção de ácidos naftênicos por adsorção utilizando peneiras moleculares do tipo MCM-41**. Abril de 2007. Dissertação de mestrado em Eng^a Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. **2007**.

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.

SINFELT,J.; **Role of surface science in catalysis**; *Surface Science*, **500**:923-1014,2002.

SKUTIL,K;TANIEWSKI,M.; **Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling)**; *Fuel Processing Technology*, **87**:511-521, 2006.

SMINIORTIS,P.;ZHANG,W.;BURCKLE,E.; **Characterization of the acidity of ultrastable Y, mordenite and ZSM-12 via NH₃-stepwise temperature programmed desorption and Fourier transform infrared spectroscopy**; *Microporous and Mesoporous Materials*, **33**:173-185,1999.

SMITH,J.M.;VAN NESS,H.C; ABBOTT,M.M.; Capítulo 15 Equilíbrio em Reações Químicas. Tabelas de Constantes do Anexo C para Cap. Calorífica. In: **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000, p.505.

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.

SOUZA,J.R.; **Dessulfurização de Gás natural usando peneiras moleculares**; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2002.

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.

TAN,P.; AU,C. ; LAI , S.; **Methane dehydrogenation and aromatization over 4 wt% Mn/HZSM-5 in the absence of an oxidant**; *Catalysis Letters*, **112**:239-245, 2006.

TAN, P.; XU, Z.; ZHANG, T.; CHEN, L.; LIN, L; **Aromatization of methane over different Mo/Supported catalysts in the absence of oxygen**; *Reaction Kinetic Catalysis Letters* , **61**, n.2, p.239, 1997.

TEIXEIRA,V.;COUTINHO,F.; GOMES,A.; **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**; *Química Nova*, **24**:6-9, 2001.

TIAN,Z.;XU,Y.;LIN,L.; **Multi-scale phenomena in heterogeneous catalytic processes – impact of chemical phenomena under the microscale level on catalyst development and design**; *Chemical Eng. 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.

VU,H. ; TIEP, L.; MERIAUDEAU,P.;NACCACHE,C.;; **Aromatization of methane over zeólita supported molybdenium: actives sites and reaction mechanism**; *Journal of Molecular Catalysis A*, **181**:283-289,2002.

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**: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 Catalysis A: General*, **152**:173-182, 1997b.

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).

WANYHORNE, R.H. ; MITCHELL, H.L.. USA PATENT , N 4,239,658 ; 1980

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 Catalysis A: General*, **282**:39-44, 2005.

XIAOTONG, W.; SMIRNIOTIS, P.; **Developing and characterization of meso porosity at ZSM-12;** *Microporous and Mesoporous Materials*, **97**:97-106, 2005.

XU, B.; SIEVERS, C.; HONG, S.; PRINS, R.; VAN BOKHOEVEN, J.; **Catalytic activity of Brønsted acid sites in zeolites: intrinsic activity, rate-limiting step and influence of the local structure of the acid sites;** *Journal of Catalysis*, **244**:163-169, 2006a.

XU, Y. ; BAO, X.; LIU, H. ; **Methane dehydroaromatization under non-oxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: Identification and preparation of the Mo active species;** *Journal of Catalysis*, **239**:441-450, 2006.

XU, Y. ; BAO, X.; LIU, H.; SHEN, W.; **Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO_x associated and non-associated with Brønsted acid sites;** *App. Catalysis A: General*, **295**:79-88, 2005.

XU, Y.; BAO, X.; LIWU, L.; **Direct conversion of methane under nonoxidative conditions**; *Journal of Catalysis*, **216**:386-395, 2003.

XU, Y.; LIN, L.; **Recent advances in methane dehydroaromatization over transition metal ion-modified zeólita catalyst 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.

ZENG, J.; XIONG, Z.; ZHANG, H.; LIN, G.; TSAI, K. 1998; **Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5-based catalysts**; *Catalysis Letters*, **53**:119-125, 1998.

ZHANG, Z.-G.; HONDA, K.; YOSHIDA, T.; **Methane Dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 in Periodic CH₄-H₂ Switching Operation Mode**. *Catalysis Communications*, **12**:21-26, 2003.

ZHANG, C.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.; GUO, X.; WANG, X.; **Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 in the absence of oxygen: a multinuclear solid-state NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM-5 zeolites with different crystal sizes**; *Journal of Catalysis*, **188**:392-402, 1999b.

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

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.

ANEXO I

Cálculo da constante de equilíbrio Kp da reação de desidroaromatização do metano.

Para a reação dada por:



A partir da equação obtida no Smith-Van Ness (2000) no capítulo 15 página 516 dada por:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (A-2)$$

Sendo:

ΔH_0° = calor de reação padrão (J/mol)

ΔG_0° = energia de Gibbs de reação à temperatura de referência T_0 (J/mol)

ΔH° = variação de entalpia padrão à temperatura T (J/mol)

ΔC_p^0 = variação da capacidade calorífica padrão à pressão constante na reação (J/mol).

Considerando que as capacidades caloríficas das espécies são dependentes da temperatura:

$$\frac{\Delta C_p}{R} = \Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2} \quad (A-3)$$

Sendo:

ΔC_p = variação da capacidade calorífica molar à pressão constante

$\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D$ = variação dos parâmetros ajustados para cálculos

As soluções para os termos dentro das integrais são dadas pelo livro através das seguintes expressões:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (A-4)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \times \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \times (\tau - 1) \quad (A-5)$$

Tabela A-1 – Parâmetros ajustados para o cálculo de ΔC_p Temperatura padrão 25°C

Espécie	A	B x 10 ³ (K ⁻¹)	C x 10 ⁶ (K ⁻²)	D x 10 ⁻⁵ (K ²)
CH ₄	1,702	9,08	-2,16	0
C ₆ H ₆	-0,206	39,06	-13,30	0
H ₂	3,249	0,42	0	0,08

Fonte: Smith-VanNess (2000).

Para o resultado final da constante de equilíbrio da reação (5.1) e equação (5.2) temos que:

$$Kp = \exp\left(\frac{\Delta G_0^0}{RT}\right) \quad (\text{A-6})$$

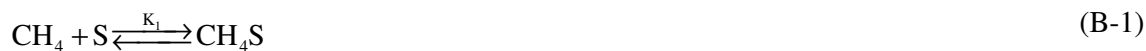
Utilizando os dados da Tabela A 1 obtemos o valor de

$$Kp = 0,0389 \quad (\text{A-7})$$

ANEXO II

Desenvolvimento da expressão de velocidade da reação de desidroaromatização do metano (Equação 2.4.19) proposta por Iliuta et al. (2003) usando a abordagem de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

Desenvolvimento da Equação 2.4.19 para a cinética da reação de desidro-aromatização do metano se baseia nas seguintes reações propostas por Iliuta et al (2003):



As reações B-3 e B-4 são combinadas pelos autores numa única reação cuja a constante é dada por K_3 :



Desta forma definem-se as taxas das reações B-1 a B-6 em função das constantes de adsorção K_1 , K_2 , K_3 e K_4 , sendo θ_A e θ_B as frações de sítios ativos do catalisador ocupados por CH_4 e CH_2 respectivamente:

$$r_1 = k_1 \left[P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - \frac{1}{K_1} \theta_A \right] \quad (\text{B-7})$$

$$r_2 = k_2 \left[\theta_A - \frac{1}{K_2} \theta_B P_H \right] \quad (\text{B-8})$$

$$r_3 = k_3 \left[\theta_B - \frac{1}{K_3} (1 - \theta_A - \theta_B) P_E^{1/2} \right] \quad (\text{B-9})$$

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 B-7 e B-9:

$$K_1 = \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A-\theta_B)} \quad (\text{B-10})$$

$$K_3 = \frac{\theta_B}{P_E^{1/2}(1-\theta_A-\theta_B)} \quad (\text{B-11})$$

De onde se pode extrair uma relação entre as frações:

$$\frac{\theta_A}{K_1 P_A} = \frac{\theta_B}{K_3 P_E^{1/2}} \quad (\text{B-12})$$

$$\theta_B = \frac{K_3 P_E^{1/2}}{K_1 P_A} \theta_A \quad (\text{B-13})$$

Substituindo-se (B-13) em (B-10):

$$K_1 = \frac{\theta_A}{P_A \left(1 - \theta_A - \frac{K_3 P_E^{1/2}}{K_1 P_A} \theta_A \right)} \quad (\text{B-14})$$

De onde se pode deduzir que:

$$\theta_A = \left(K_1 P_A - K_1 P_A \theta_A - K_3 P_E^{1/2} \theta_A \right) \quad (\text{B-15})$$

Rearranjando:

$$\theta_A = \frac{K_1 P_A}{\left(1 + K_1 P_A + K_3 P_E^{1/2} \right)} \quad (\text{B-16})$$

Conseqüentemente a partir de (B-16) e (B-13):

$$\theta_B = \frac{K_3 P_E^{1/2}}{\left(1 + K_1 P_A + K_3 P_E^{1/2} \right)} \quad (\text{B-17})$$

Substituindo as equações (B-16) e (B-17) em (B-8) obter-se-á:

$$r_2 = \frac{k_2 K_1 \left(P_A - \frac{K_3}{K_2 K_1} P_H P_E^{1/2} \right)}{\left(1 + K_1 P_A + K_3 P_E^{1/2} \right)} \quad (\text{B-18})$$

Da etapa não catalítica (B-5) se pode obter uma relação entre a pressão parcial de etileno de do benzeno:

$$P_E^{1/2} = \frac{P_B^{1/6} P_H^{1/2}}{K_4} \quad (\text{B-19})$$

De onde finalmente obter-se-á, pela substituição de (B-19) em (B-18):

$$r_2 = \frac{k_2 K_1 \left(P_A - \frac{K_3}{K_1 K_2 K_4} P_H^{3/2} P_B^{1/6} \right)}{\left(1 + K_1 P_A + \frac{K_3}{K_4} P_B^{1/6} P_H^{1/2} \right)} \quad (\text{B-20})$$

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

$$K_p = \frac{K_3}{K_1 K_2 K_4} \quad (\text{B-21})$$

Logo, ter-se-á:

$$r_2 = k_2 K_1 \frac{\left(P_A - \frac{1}{K_p} P_H^{3/2} P_B^{1/6} \right)}{\left(1 + K_1 P_A + \frac{K_3}{K_4} P_B^{1/6} P_H^{1/2} \right)} \quad (\text{B-22})$$

Que é a expressão (2.9).

APÊNDICE 1

TABELAS UTILIZADAS PARA CÁLCULOS CINÉTICOS

Tabela C-1 – Planejamento de Ensaio para avaliar a influência do tempo espacial na conversão em benzeno.

Vazão Total		Massa de catalisador(g)	Tempo Espacial (g _{cat} ·h/m ³)
mL/min	m ³ /h		
3,6	2,16E-04	0,5	2315
3,4	2,04E-04	0,5	2451
3,2	1,92E-04	0,5	2604
3	1,80E-04	0,5	2778
2,8	1,68E-04	0,5	2976
3,6	2,16E-04	0,75	3472
3,4	2,04E-04	0,75	3676
3,2	1,92E-04	0,75	3906
3	1,80E-04	0,75	4166
2,8	1,68E-04	0,75	4464
3,6	2,16E-04	1	4629
3,4	2,04E-04	1	4901
3,2	1,92E-04	1	5208
3	1,80E-04	1	5555
2,8	1,68E-04	1	5952

Tabela C-2 – Ensaio Selecionados para Análise e Determinação de Constantes Cinéticas.

Vazão Total		Massa de Catalisador (g)	Tempo Espacial (g _{cat} ·h/m ³)
mL/min	m ³ /h		
8,0	4,80E-04	0,5	1042
2,8	1,68E-04	0,5	2976
3,0	1,80E-04	0,5	2778
2,8	1,68E-04	0,7502	4465
3,2	1,92E-04	0,75	3906
2,8	1,68E-04	0,7564	4502
3,0	1,80E-04	0,7555	4197
3,4	2,04E-04	0,7559	3705
3,0	1,80E-04	0,7649	4249
3,6	2,16E-04	0,754	3490
2,8	1,68E-04	0,7536	4485
3,4	2,04E-04	1,0035	4919
4,0	2,40E-04	0,7819	3257

Tabela C-3 – Valores Calculados pelo Modelo.

Tempo Espacial $g_{cat}/m^3/h$	Taxa de Formação de Benzeno (mol/g.h)	
	Experimental	Modelo
1074	0,3916	0,3912
2878	0,692	0,0631
3258	0,0807	0,0804
3490	0,0976	0,1018
3705	0,1085	0,1080
4250	0,1182	0,1106
4490	0,1278	0,1225
4919	0,0818	0,0974

Na Figura C.1 está ilustrado cromatograma da Reação de desidro-aromatização do metano com $T = 700^\circ C$, vazão de alimentação na fração molar de metano (Y_{A0}) = 0,25; $p = 1 \text{ atm}$, $m_{catalisador} = 200 \text{ mg}$ e $\tau_w = 346 \text{ g.h/m}^3$.

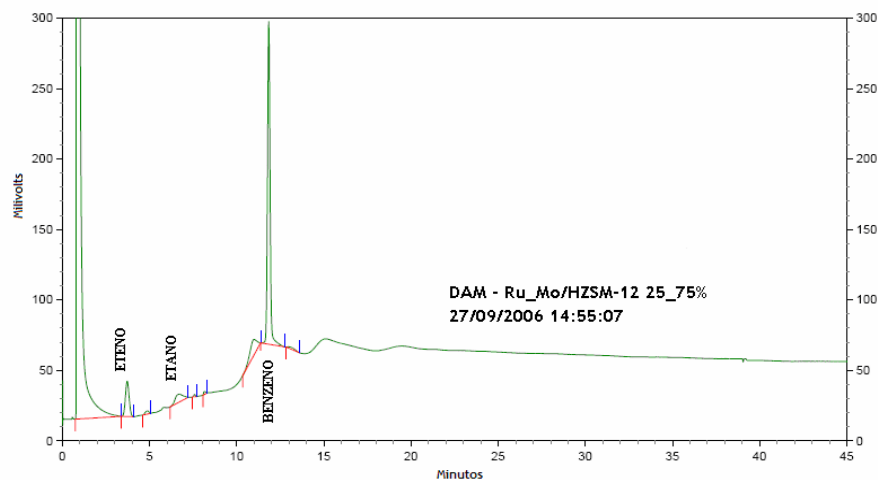


Figura C.1 – Cromatograma de reação DAM, catalisador Ru-Mo/HZSM-12;

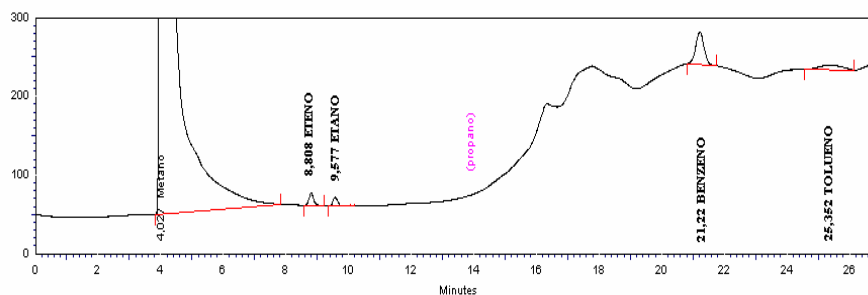


Figura C.2 – Cromatograma de reação DAM, catalisador Ru_Mo/HZSM-12;

Tabela C-4. Dados obtidos em reação DAM com tempo espacial de 4490 gcat.h/m³

TEMPO DE REAÇÃO (MIN)	CONVERSÃO(%)				
	Eteno	Etano	Propano	Benzeno	Tolueno
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
54	0,02	0,16	0,00	0,00	0,36
90	0,01	0,19	0,00	0,00	0,38
127	0,17	0,24	0,00	0,00	0,44
163	0,15	0,27	0,00	0,00	0,34
199	0,37	0,34	0,00	0,02	0,26
235	0,28	0,33	0,00	0,05	0,20
271	0,41	0,38	0,00	0,06	0,11
307	0,30	0,41	0,00	0,10	0,10
343	0,32	0,45	0,00	0,14	0,00
378	0,36	0,46	0,00	0,17	0,00
414	0,52	0,45	0,00	0,18	0,00
450	0,50	0,46	0,00	0,19	0,11
486	0,55	0,49	0,00	0,23	0,00
522	0,56	0,51	0,00	0,25	0,00
558	0,63	0,51	0,00	0,26	0,00
594	0,65	0,49	0,00	0,23	0,20
630	0,75	0,50	0,00	0,25	0,00
666	0,80	0,59	0,00	0,27	0,00
703	0,79	0,56	0,00	0,28	0,00
739	0,81	0,53	0,00	0,29	0,00
775	0,77	0,50	0,00	0,28	0,23
847	0,86	0,55	0,00	0,29	0,00
883	0,85	0,54	0,00	0,27	0,00
920	0,87	0,52	0,00	0,25	0,00
956	0,92	0,54	0,00	0,25	0,00
993	0,88	0,48	0,00	0,24	0,00
1029	0,84	0,47	0,00	0,21	0,00
1065	0,93	0,45	0,00	0,22	0,00
1101	1,00	0,49	0,00	0,21	0,00
1137	0,91	0,50	0,00	0,19	0,00
1174	0,92	0,47	0,00	0,21	0,00
1210	0,97	0,48	0,00	0,19	0,00
1246	0,95	0,43	0,00	0,17	0,00

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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