



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CONVERSÃO DO METANO VIA OXICLORAÇÃO EM REATOR DE LEITO FIXO UTILIZANDO CATALISADOR DO TIPO $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$.

Mestrando: José Carlos do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Natal/RN
Junho/2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

JOSÉ CARLOS DO NASCIMENTO

**CONVERSÃO DO METANO VIA OXICLORAÇÃO
EM REATOR DE LEITO FIXO UTILIZANDO
CATALISADOR DO TIPO $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

Natal/RN
Junho/2010

NASCIMENTO, José Carlos – Conversão do metano via oxicloração em reator de leito fixo utilizando catalisador do tipo $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

RESUMO: Catalisadores do tipo CuCl_2 suportados em sílica, utilizados na conversão do metano via oxicloração, foram sintetizados pelo método de troca iônica em meio básico, usando um complexo amoniacal de cobre, com cargas metálicas nominais de 3 e 6% de cobre. Os materiais foram caracterizados por: termogravimetria (TG), fluorescência de raios X (FRX), redução à temperatura programada (RTP), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia dispersiva de elétrons (MEV-EDS) e determinação da área específica e volume de poro pelo Método BET. Os resultados das caracterizações indicavam a presença de cobre na superfície do suporte mostrando que o processo de impregnação via troca iônica foi adequado na síntese do catalisador. No teste catalítico reacional foi utilizada uma planta de oxicloração, em escala de laboratório. Os experimentos catalíticos foram avaliados nas temperaturas de 673 e 773 K. Os resultados obtidos mostraram influência da temperatura e teor de cobre dos catalisadores na reação de oxicloração do metano.

Palavras chaves: síntese e caracterização, cobre, metano, oxicloração, reator leito fixo.

ABSTRACT

Supported catalysts of CuCl_2 on silica were used in the methane oxychlorination reaction. The materials were synthesized by the ion exchange technique in a basic solution, using a copper-ammonia complex with 3 and 6 % of nominal copper loading. The materials were characterized by thermogravimetry (TG), X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Temperature Programmed Reduction (TPR), Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM/EDS), BET specific area and pore distribution. The characterization confirms the presence of copper on the support surface, concluding that the ion exchange technique was adequate in the catalyst synthesis. For the reaction test, an oxychlorination bench scale unit was employed. The tests were carried at 673 and 773 K. The results showed the influence of temperature and catalyst copper content on the oxychlorination of methane reaction.

Keywords: synthesis and characterization, copper, methane, oxychlorination, fixed bed reactor.

DEDICATÓRIA

*Aos responsáveis pela minha educação e
forma pessoal: Francisca de Lima do
Nascimento, minha mãe e José Carlos
Marcelino do Nascimento, meu pai.*

*A minha esposa Juliana pelo apoio em
todos os momentos.*

*Aos meus irmãos: Verônica, Daniel e
Marilú.*

*A Francisco Wilson Pinheiro Borges e
Alcinila Pinheiro Santos Borges.*

Aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais e todos aqueles que contribuíram para minha formação educacional.

Ao professor Dr. João Fernandes de Sousa, pela orientação acadêmica recebida durante este trabalho.

A todas as instituições que, contribuíram para que meu objetivo fosse alcançado, entre elas:

- ✓ Universidade Federal do Rio Grande do Norte e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por ter proporcionado a possibilidade de realizar este trabalho.
- ✓ CTGAS-ER (Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis) por ter disponibilizado o Laboratório de Processamento de Gás e Laboratório de Materiais para as atividades experimentais.

Ao amigo Leopoldo Oswaldo Álcazar Rojas pelo apoio nas atividades experimentais.

Aos amigos: Cláudio, Wendel, Juan e Kalianne

A minha esposa Juliana Pinheiro de Lira

Aos meus irmãos.

Aos amigos de Vera Cruz/RN.

ÍNDICE

1. Introdução	2
2. Aspectos teóricos	6
2.1 – Gás natural	6
2.1.1 – Processo de formação do gás natural	6
2.1.2 – Histórico da utilização do gás natural no Brasil	6
2.1.3 – Composição do gás natural	9
2.1.4 – Utilização do gás natural	10
2.2 – Catálise	11
2.2.1 – Catálise homogênea	12
2.2.2 – Catálise heterogênea	12
2.2.3 – Catálise enzimática	13
2.3 – Catalisador	13
2.3.1 – Catalisador mássico	15
2.3.2 – Catalisador suportado	15
2.3.3 – Catalisador metálico	15
2.3.4 – Catalisador ácido	15
2.3.5 – Catalisador bi ou poli-funcionais	15
2.3.6 – Suporte de catalisadores	15
2.3.7 – Promotores	16
2.3.7.1 – Promotores estruturais (estabilizadores)	17
2.3.7.2 – Promotores de ação dupla	17
2.3.7.3 – Promotores eletrônicos	17
2.3.7.4 – Promotores de seletividade	17
2.3.8 – Envenenamento de catalisadores	17
2.3.9 – Preparação do catalisador	18
2.4 – Técnicas de caracterização de catalisador	21
2.4.1 – Análise termogravimétrica (TG)	21
2.4.2 – Redução à temperatura programada (RTP)	21
2.4.3 – Oxidação Programada de Redução (OTP)	22
2.4.4 – Fluorescência de raios X (FRX)	22
2.4.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
2.4.6 – Método BET	25
2.5 – Conversão do metano	26
2.5.1 – Métodos básicos de conversão	26
2.5.1.1 – Decomposição térmica, catalítica e elétrica	26
2.5.1.2 – Oxidação térmica ou catalítica	26
2.5.1.3 – Halogenação térmica, catalítica ou fotocatalítica	27
2.5.1.4 – Hidrogenação termo-catalítica ou catalítica	27
2.5.2 – Conversão em produtos líquidos	27
2.6 – Mecanismos de reações catalíticas cloradas	28
3. Estado da arte	32
4. Metodologia Experimental	42

4.1 – Síntese do catalisador: CuCl ₂ /SiO ₂	43
4.1.1 – Síntese do catalisador	43
4.1.1.1 – Ativação da sílica	43
4.1.1.2 – Preparação da solução de cobre complexada	44
4.1.1.3 – Incorporação do cobre à sílica	44
4.1.1.4 – Calcinação	44
4.1.1.5 – Cloração.....	45
4.2 – Caracterização do catalisador	46
4.2.1 – Equipamentos	46
4.2.2 – Caracterização	46
4.2.2.1 – Termogravimetria (TG)	46
4.2.2.2 – Fluorescência de raios X (FRX)	47
4.2.2.3 – Redução à temperatura programada (RTP)	47
4.2.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura equipada com espectroscopia dispersiva de elétrons (MEV/EDS).	47
4.2.2.5 – Método BET	48
4.3 – Testes catalíticos.....	48
4.3.1 – Equipamentos	48
4.3.2 – Avaliação catalítica.....	49
4.3.2.1 – Preparação do sistema reacional.....	50
4.3.2.2 – Processamento da reação do metano via oxicloração catalítica	51
4.3.2.3 – Análise cromatográfica do efluente gasoso do reator.....	52
5. Resultados e Discussões.....	55
5.1 – Caracterizações do catalisador.....	55
5.2 – Testes catalíticos.....	62
5.2.1 – Influência do teor de cobre e da temperatura	62
5.2.2 – Dificuldades encontradas nos experimentos e sugestões	63
6. Conclusões	66
6.1 – Sugestões, comentários e perspectivas para trabalhos futuros	66
7. Referências	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da federação, em 31/12/2009.	9
Figura 4.1. a) reator de leito fixo usado na calcinação e b) amostra calcinada.	45
Figura 4.2. Catalisador de cloreto de cobre II suportado em sílica.	45
Figura 4.3. Vista geral do dispositivo reacional.	48
Figura 4.4. Esquema do sistema catalítico reacional.	49
Figura 4.5. Esquema do distribuidor de gás e do leito catalítico.	50
Figura 4.6. Sala de análise e trap de retenção de íons cloreto.	52
Figura 5.1. Análise termogravimétrica da amostra não calcinada com 3% de cobre.	55
Figura 5.2. Análise termogravimétrica da amostra não calcinada com 6% de cobre.	56
Figura 5.3. Análise termogravimétrica da amostra calcinada com 3% de cobre.	57
Figura 5.4. Análise termogravimétrica da amostra calcinada com 6% de cobre.	57
Figura 5.5. MEV do suporte (sílica).	58
Figura 5.6. MEV do catalisador $3\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$	59
Figura 5.7. MEV do catalisador $6\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$	59
Figura 5.8. Análise química pontual do catalisador $3\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ obtida por MEV-EDS.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Reservas provadas de gás natural – 1964-2009.....	8
Tabela 4.1. Reagentes usados durante os experimentos.....	42
Tabela 4.2. Composição da mistura gasosa usada nos testes catalíticos.....	49
Tabela 4.3. Condições dos testes catalíticos.....	52
Tabela 4.4. Especificações das colunas de separação usadas nas análises.....	53
Tabela 5.1. Análises de FRX das amostras com 3 e 6% de cobre.....	58
Tabela 5.2. Área específica e volume de poro específico do suporte e do catalisador..	61
Tabela 5.3. Conversão e taxa de reação do metano.....	62

LISTA DE SÍMBOLOS

C_5^+ – Hidrocarbonetos com mais de cinco átomos de carbono

C_{A0} – Concentração inicial do componente A

C_{Ae} – Concentração final do componente A

k – Constante cinética

p_{Cl_2} – Pressão parcial do cloro

p_{O_2} – Pressão parcial do oxigênio

r – Taxa de reação

$-r_A$ – Taxa de reação do componente A

v – Vazão volumétrica na saída

v_0 – Vazão volumétrica na entrada

W – Massa de catalisador

Z – Número atômico

LISTA DE NOMENCLATURAS E/OU SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATD – Análise Térmica Diferencial
BET – Brunauer, Emmett e Teller
BSE – Backscattering Electrons
CG – Cromatografia Gasosa
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTGAS-ER – Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis
CT-PETRO – Fundo Setorial do Petróleo e Gás Natural
DCT – Detector de Condutividade Térmica
DIC – Detector de Ionização de Chama
DME – Dimetil éter
DRX – Difração de Raios X
EDS – Espectroscopia Dispersiva de Elétrons
EFRX – Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X
FRX – Fluorescência de Raios X
FRXED – Fluorescência de Raios X por dispersão de energia
FRXT – Fluorescência de Raios X por reflexão total
FRXWD – Fluorescência de Raios X por comprimento de onda
FRX-m – Fluorescência de Raios X por microfluorescência
FT – Fischer-Tropsch
GASBOL – Gasoduto Bolívia-Brasil
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
GN – Gás Natural
GTL – Gás para Líquido
IAEA – International Atomic Energy Agency
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Química Pontual
RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica
RTP – Redução à Temperatura Programada

SE – Secondary Electrons

SYNGAS – Gás de Síntese

OTP – Oxidação à Temperatura Programada

TG – Análise Termogravimétrica

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta Visível

1. INTRODUÇÃO

1. Introdução

O crescimento e expansão da oferta de gás natural, nos últimos vinte anos, vêm atraindo diversas pesquisas para o desenvolvimento tecnológico do gás natural. O aumento da demanda de hidrocarbonetos provocado pelo desenvolvimento da sociedade moderna vem valorizando significativamente o gás natural. Nas próximas décadas do século XXI, provavelmente, o gás natural vai ocupar posição de relevância na matriz energética nacional. Além disso, há um crescimento na demanda para produtos petroquímicos, principalmente eteno e propeno, que com a irregularidade e crescente alta do preço da nafta, estimulará o desenvolvimento de rotas alternativas de produção desses insumos a partir do gás natural.

O gás natural é um combustível fóssil, encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. A utilização do gás natural no Brasil começou modestamente por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, atendendo as industriais localizadas no Recôncavo Baiano. O gás natural é utilizado na indústria como matéria-prima; geração de energia nas termoelétricas; em automóveis; residências em substituição ao gás de cozinha; na produção de produtos petroquímicos; entre outras.

O metano, principal componente do gás natural, tem um elevado equilíbrio molecular devido à sua distribuição e geometria e, portanto é o hidrocarboneto mais difícil de decompor ou “craquear”. Vários são os processos de conversão aplicável ao gás natural para decompor ou rearranjar as moléculas de seu principal componente o qual apresenta maior dificuldade nas condições operacionais, enquanto que, o etano, propano e butano não apresentam grandes dificuldades, além de estarem em quantidades expressivamente menores. São incluídos entre estes métodos processos térmicos, elétricos, catalíticos e fotossintéticos com ou sem adição de elementos como o oxigênio, o cloro ou o nitrogênio, entre outros.

O consumo do gás natural, normalmente é limitado ao mercado consumidor próximos dos locais de exploração e tratamento devido aos altos custos com transporte, liquefação e transformação que possibilitaria alcançar o amplo mercado consumidor concentrado nos grandes centros urbanos. Desta forma, um processo de transformação promissor que se destaca é a oxicloração do metano que permite obter hidrocarbonetos halogenados o qual pode ser empregado na produção de produtos petroquímicos,

facilitando o escoamento deste recurso natural desde o local de exploração até o consumidor dos grandes centros.

A oxicloração do metano industrialmente pode ser realizada pela ação direta do cloro ou através da oxicloração catalítica, utilizando HCl, oxigênio e catalisador. Uma vantagem deste processo de oxicloração catalítica sobre a cloração direta é a possibilidade de usar ácido clorídrico, em vez de cloro. Além da reciclagem do mesmo, podendo ser usado novamente para oxicloração catalítica do metano. A maioria dos trabalhos científicos publicados mostra-se envolvido em sintetizar catalisadores mais seletivos e menos sensível à desativação. Alguns deles utilizam uma vasta variedade de óxidos ativos e seletivos para esse processo. Porém o mecanismo e a natureza de ativação do metano sob a superfície catalítica é objeto de várias divergências e aberto para discussões.

Na reação de cloração do metano podem-se obter dependendo das condições reacionais (catalisadores/suporte/promotores) empregadas os seguintes produtos: clorometano ou cloreto de metila, diclorometano ou cloreto de metileno, triclorometano ou clorofórmio, tetracloro de carbono e n-subprodutos.

Devido o maior aproveitamento em processos químicos e menor custo no processo de produção, principalmente partindo-se do gás natural, o clorometano é o mais importante dentre os clorados do metano. A rota para obtenção do clorometano, a partir da conversão do gás natural para obtenção de hidrocarbonetos consiste em duas etapas. A primeira é a produção do clorometano gerado pela reação de oxicloração catalítica do metano com oxigênio e ácido clorídrico. A segunda consiste na conversão do clorometano em hidrocarbonetos que possuem dois ou mais átomos de carbono e ácido clorídrico.

Uma das principais aplicações do clorometano é sua reação com silício (Si) na presença de um catalisador de cobre (Cu) fornecendo o diclorodimetilsilício, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, para a preparação de polímeros de silicone. É também aplicado na produção do diclorometano e triclorometano através de sua cloração, numa temperatura de aproximadamente 450 °C. Outra aplicação é a conversão do clorometano a olefinas leves, principalmente etileno e propileno, que são os principais produtos químicos entre os produtos petroquímicos. A produção de dimetileter (DME), metanol e gasolina também pode ser obtida pela conversão do clorometano.

Um dos aspectos mais relevantes que justificam o desenvolvimento da presente pesquisa está relacionado à carência de publicações encontradas na literatura internacional e nacional que aborda o assunto de oxicloração catalítica do metano. Esta carência está associada a três fatores principais: envenenamento dos catalisadores pelos íons cloretos, danos aos equipamentos reacionais e analíticos provocado pelo ácido clorídrico e a possibilidade de formação do fosgênio (CHCl_2) o qual é altamente tóxico.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar os catalisadores $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ na conversão do metano por oxicloração catalítica em reator de leito fixo diferencial. As atividades foram divididas em três etapas: síntese do catalisador, caracterização e testes catalíticos. Para a síntese, foi variada a carga metálica de cobre e na caracterização, as amostras foram submetidas às análises de termogravimetria (TG), fluorescência de raios X (FRX), redução à temperatura programada (RTP), microscopia eletrônica de varredura equipado com espectroscopia dispersiva de elétrons (MEV-EDS), determinação da área específica e volume de poros pelo Método BET. Resultados preliminares relativos à avaliação do catalisador foram obtidos em um reator de leito fixo diferencial, conduzindo a resultados da conversão na saída do leito e estimativas da taxa de reação do metano.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1 – Gás natural

2.1.1 – Processo de formação do gás natural

Os processos naturais de formação do gás natural são resultados das degradações da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, a degradação do carvão por temperatura e pressão elevada ou da alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos. A matéria orgânica fóssil é também chamada de querogêneo e pode ser de dois tipos: seco, quando proveniente de matéria vegetal e gorduroso, quando proveniente de algas e matéria animal.

No processo natural de formação do planeta ao longo de milhões de anos à transformação da matéria orgânica vegetal, celulose e lignina, produziu o querogêneo seco que ao alcançar maiores profundidades na crosta terrestre sofreu um processo gradual de cozimento, transformando-se em linhito, carvão negro, antracito, xisto carbonífero e metano e dando origem às gigantescas reservas de carvão do planeta. A transformação da matéria orgânica animal ou querogêneo gorduroso não sofreu o processo de cozimento e deu origem ao petróleo. Nos últimos estágios de degradação do querogêneo gorduroso, o petróleo apresenta-se como condensado volátil associado a hidrocarbonetos gasosos com predominância do metano. Por esta razão é muito comum encontrar nas reservas de petróleo o gás natural associado.

2.1.2 – Histórico da utilização do gás natural no Brasil

A utilização do gás natural (GN) no Brasil iniciou-se com a descoberta de petróleo e gás natural nos campos de Aratu e Itaparica no Recôncavo Baiano (1942), sendo o gás produzido utilizado na termoelétrica de Cotegipe, na fábrica de cimento de Aratu, e em algumas indústrias têxtil e cerâmica localizadas na região. O gás natural foi até bem pouco tempo, relegado a um papel secundário, reinjetado nos poços para a recuperação secundária de petróleo, ou mesmo queimado nas próprias plataformas.

Em 1962, a Petrobrás instalou uma planta de processamento de gás natural, em Catu, Bahia, para a obtenção do líquido de gás natural (gasolina natural C_5^+), e em 1970 uma unidade para a produção de GLP na refinaria de Mataripe. Em 1971, o gás natural foi utilizado como matéria prima para a produção de amônia e uréia em uma indústria

de nitrogenados localizada em Camaçari. Com a implantação do Pólo Petroquímico de Camaçari (1978), aumentou-se o uso do gás natural no setor industrial. A descoberta de gás na plataforma continental de Sergipe, a construção do gasoduto Sergipe-Bahia, a instalação da planta de processamento de gás natural e da fábrica de fertilizantes em Sergipe, e a apropriação de reservas de gás não associado, asseguraram a utilização das reservas de gás da região.

A partir da década de 80, a crescente oferta de gás associado na plataforma continental do Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Ceará, as descobertas de gás não associado no Espírito Santo e Alagoas, Rio Grande do Norte, e Amazonas (Rio Juruá), e a instalação dos gasodutos ligando a bacia de Campos a São Paulo e Minas Gerais, possibilitaram ampliar o mercado consumidor, e diversificar a sua utilização, criando uma participação efetiva do gás natural no balanço energético nacional (Pinheiro, 1996).

A partir de 2000, nota-se um crescimento significativo do mercado de gás natural graças à construção do gasoduto Brasil-Bolívia (GASBOL), que permitiu complementar a produção nacional rapidamente e em grandes volumes. A oferta tornou-se mais segura com o fornecimento do combustível extraído de campos de gás não-associado na Bolívia.

Desde 2000, a oferta interna de gás natural no país tem crescido a uma taxa média de 17% a.a., muito superior, portanto, ao crescimento médio da economia brasileira (2,2% a.a.) e do crescimento médio da oferta interna de energia (3% a.a.). Esse resultado contribuiu para o crescimento do gás natural na participação da matriz energética nacional de 5,4% em 2000 para 9,3% em 2005 (Prates et al. 2006).

Atualmente, a evolução das reservas de gás natural no país apresenta um comportamento muito próximo ao das reservas de petróleo, devido principalmente à ocorrência de gás natural sob a forma associada. Há, no entanto, a expectativa de que novas reservas de gás natural sejam descobertas, eminentemente sob a forma não-associada, tal como é sinalizado pelas descobertas recentes na Bacia de Santos.

Em 2009, as reservas provadas de gás natural ficaram em torno de 357,4 bilhões de m³, um decréscimo de 1,8 % em relação a 2008. Isto se deve, sobretudo, à indefinição das estimativas de recuperação comercial dos reservatórios descobertos na Bacia de Santos. A Tabela 2.1 abaixo mostra como se comportou a evolução das

reservas brasileiras de gás natural no período de 1964-2009. (ANP – Boletim mensal do gás natural, 2010).

Tabela 2.1. Reservas provadas de gás natural – 1964-2009.

Anos	Reservas provadas de gás natural	
	Volume (Bilhões m ³)	Taxa de crescimento Anual (%)
1964	16,5	..
1965	19,0	15,1
1966	25,0	31,2
1967	24,5	-2,0
1968	26,8	9,5
1969	25,6	-4,6
1970	26,6	4,1
1971	26,2	-1,5
1972	26,1	-0,4
1973	25,9	-1,0
1974	26,3	1,5
1975	25,9	-1,2
1976	34,0	31,0
1977	39,5	16,1
1978	44,4	12,5
1979	45,1	1,6
1980	52,5	16,6
1981	60,3	14,7
1982	72,3	20,0
1983	81,6	12,8
1984	83,9	2,8
1985	92,7	10,5
1986	95,8	3,3
1987	105,3	9,9
1988	108,9	3,4
1989	116,0	6,5
1990	114,6	-1,2
1991	123,8	8,0
1992	136,7	10,4
1993	137,4	0,5
1994	146,5	6,6
1995	154,3	5,3
1996	223,6	44,9
1997	227,7	1,8
1998	225,9	-0,7
1999	231,2	2,3
2000	221,0	-4,4
2001	222,7	0,8
2002	244,5	9,8
2003	245,3	0,3
2004	326,1	32,9
2005	306,4	-6,0
2006	347,9	13,5
2007	364,9	4,9
2008	364,1	-0,2
2009	357,5	-1,8

Fonte: Boletim mensal do gás natural, mar/10 – ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

As reservas nacionais, que estão em maior parte na forma associada, encontram-se pulverizadas por várias regiões do território brasileiro. De todo o gás natural descoberto no país, 18,3% estão em terra – principalmente no campo de Urucu (AM) e em campos produtores no estado da Bahia –, enquanto que os 81,7% restantes estão localizados em mar, principalmente na Bacia de Campos, a qual detém 45,1% de todas as reservas deste energético no Brasil. A Figura 2.1 mostra o percentual de distribuição das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da federação, em 31/12/2009. (ANP – Boletim mensal do gás natural, 2010).

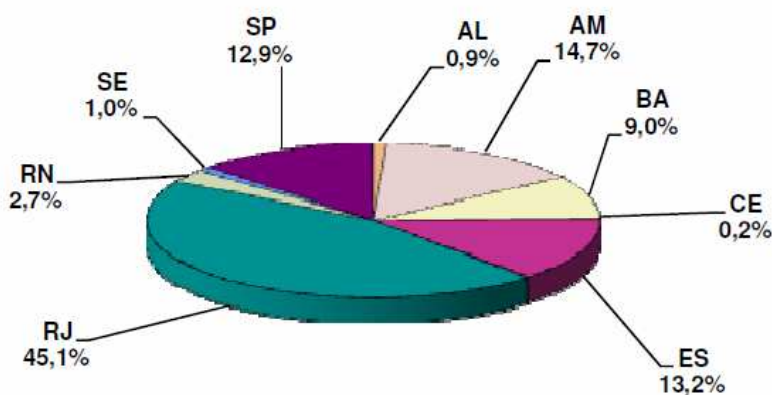


Figura 2.1. Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da federação, em 31/12/2009.

2.1.3 – Composição do gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos e outros compostos químicos, encontrado em fase gasosa ou em solução com o petróleo em reservatórios naturais subterrâneos. Os hidrocarbonetos presentes no gás natural são os mais leves da série parafinas (hidrocarbonetos saturados, C_nH_{2n+2}). O principal composto é o metano (CH_4), além de outros como: etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), hexano (C_6H_{14}) e pequenas quantidades de compostos parafínicos mais pesados. Dependendo da jazida, podem ser encontrados pequenas quantidades de hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), gás sulfídrico (H_2S), hélio (He), argônio (Ar) e mercaptanas ($R-SH$). O vapor de água presente encontra-se saturado, e seu teor é definido pela temperatura de distribuição do gás. O CO_2 , apesar de

ser considerado inerte por não queimar, forma ácido na presença de água livre (Pinheiro, 1996).

2.1.4 – Utilização do gás natural

O gás natural tem um grande leque de aplicações, tanto em uso industrial quanto em uso doméstico. Na petroquímica é utilizado na reinjeção em poços para recuperação secundária de petróleo, na produção de GLP (gás liquefeito de petróleo) e gasolina natural, e como matéria prima na indústria petroquímica e de fertilizantes. O uso doméstico é limitado à substituição do GLP e do gás de rua, em locais onde existe rede de distribuição de gás canalizado.

Na indústria o gás natural pode ser utilizado em caldeiras, em substituição ao óleo combustível, para gerar vapor, ou aquecer fluido térmico, utilizado no aquecimento das indústrias de alimentos, papel e celulose, têxtil, acionamento de ventiladores, bombas e compressores e geração de eletricidade. O uso em fornos industriais é amplo, sobretudo devido à ausência de cinzas e ao baixo teor de enxofre, que poderiam contaminar o produto. O contato direto dos produtos da combustão com produtos alimentícios, apesar de prática usual, não é recomendável devido à presença de hidrocarbonetos.

O uso do gás natural como combustível automotivo reduz sensivelmente a emissão de poluentes. Sendo 21% mais barato que o óleo diesel e seu uso como combustível aumenta a vida do motor, reduzindo os custos de manutenção e consumo de óleos lubrificantes. Pode ser utilizado em motores de combustão interna (Otto, Diesel), em substituição da gasolina e óleo diesel.

O uso em turbinas a gás é recomendado, pois os demais combustíveis devem sofrer tratamento prévio, a fim de eliminar resíduos e evitar a contaminação a altas temperaturas. As turbinas a gás podem ser utilizadas para acionar bombas, e compressores. Sua utilização mais importante é a geração de eletricidade, sobretudo em termoeletricas que trabalham em regime de ponta ou como unidades de emergência, pois podem entrar em operação em poucos minutos. O uso de turbinas a gás para geração termoeletrica vem aumentando, devido ao baixo investimento, baixo custo operacional e alto rendimento térmico. O uso de ciclo combinado (turbina a gás mais caldeira de recuperação) permite atingir rendimentos da ordem de 55%, com baixa emissão de poluentes (Pinheiro, 1996).

2.2 – Catálise.

As taxas de reação são afetadas por materiais que não são nem reagentes e nem produtos. Tais materiais chamados de catalisadores podem acelerar uma reação, por fator de um milhão ou muito mais, ou podem retardar uma reação (catalisadores negativos). Os catalisadores sintéticos geralmente objetivam provocar ruptura de uma ligação em alta temperatura ou a síntese de materiais. Estas reações desenvolvem um papel importante em muitos processos industriais, tais como a produção de metanol, ácido sulfúrico, amônia e vários produtos petroquímicos, polímeros, tintas e plásticos. Estima-se que bem mais de 50% de todos os produtos químicos produzidos hoje em dia sejam feitos com o uso de catalisadores (Levenspiel, 2000).

Para explicar a ação de catalisadores, podemos pensar que as moléculas dos reagentes são de certa forma, modificada, energizada ou afetadas para formar intermediários nas regiões próximas à superfície do catalisador. Várias teorias têm sido propostas para explicar os detalhes desta ação. Em uma teoria, o intermediário é visto como uma associação de uma molécula de reagente com uma região da superfície; em outras palavras, as moléculas são de algum modo, presas à superfície. Em outra teoria imaginamos que as moléculas se movam em direção à atmosfera próxima da superfície e que fiquem sob a influência de forças da superfície. Sob este ponto de vista, as moléculas estão ainda móveis, porém são modificadas. Na terceira teoria, pensamos que um complexo ativo, um radical livre, seja formado na superfície do catalisador. Este radical livre retorna então à corrente principal de gás e inicia uma cadeia de reações com as moléculas recém chegadas, antes de serem finalmente destruídos. Em contraste com as duas primeiras teorias, que consideram que a reação ocorre na vizinhança da superfície, esta teoria vê a superfície do catalisador como simplesmente um gerador de radicais livres, com a reação ocorrendo no corpo principal do gás.

A catálise pode ser apresentada como o conjunto dos processos e conhecimentos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas, sem usar radiações ou alteração de parâmetros reacionais clássicos de temperatura, pressão e concentração. Daí infere-se que os catalisadores são substâncias eficazes ou misturas de substâncias capazes de melhorarem o andamento das

transformações químicas. A catálise pode ser classificada em homogênea, heterogênea e enzimática.

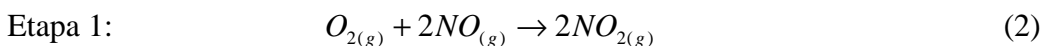
2.2.1 – Catálise homogênea.

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase. Um exemplo desse processo é a oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) a trióxido de enxofre (SO_3) pelo oxigênio, utilizando como catalisador o óxido de nitrogênio (NO)

A equação global é:



Essa mesma reação, quando não catalisada, é muito lenta, por ser um mecanismo pouco viável, já que é uma reação trimolecular, ou por uma das etapas da reação apresentar uma energia de ativação muito alta. Uma vez colocado o NO, a velocidade da reação aumenta consideravelmente, seguindo um mecanismo alternativo, como:



A soma destas etapas resulta na equação global original, e a reação ocorre mais rápida do que o processo sem catalisador. Como vantagens da catálise homogênea têm-se: quase todas as moléculas de catalisador durante a ação catalítica são utilizadas, possui uma alta seletividade em algumas reações, e o controle dos parâmetros reacionais temperatura e pressão são mais fáceis.

Mas a catálise homogênea também apresenta desvantagens dentre as quais podemos citar: custos elevados nos procedimentos de separação e recuperação do catalisador, problemas de corrosão em algumas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e a possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo (Russel, 1994).

2.2.2 – Catálise heterogênea.

Nas reações catalíticas heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos das reações estão em fases diferentes. Normalmente, ela é o resultado da transformação de moléculas na interface sólido (o catalisador) - fase gasosa ou líquida. Ela começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser

relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção.

A diferença entre os dois tipos de adsorção pode ser medida, pois durante a quimissorção a quantidade de calor liberado é maior que na adsorção física. A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea, e, ela, normalmente, ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos, cuja natureza pode ser complexa, em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador (Russel, 1994).

2.2.3 – Catálise enzimática

A catálise enzimática é um caso especial onde estão presentes características das catálises homogêneas e heterogêneas; o catalisador é uma macromolécula dispersa a nível molecular no meio reacional; entretanto, a noção de sítios ativos ainda persiste (o número desses últimos sendo muito baixo por molécula, em comparação ao número total de átomos acessíveis).

2.3 – Catalisador

Um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se, por qualquer fenômeno, perde-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível (regeneração fácil). Dos catalisadores industriais somente uma pequeníssima minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, têm na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade (Ciola, 1981).

O catalisador real é geralmente um sólido cristalino e/ou amorfo complexo para o qual, a maioria das etapas envolvidas na sua elaboração tem importância sobre as suas propriedades finais. Em função das condições experimentais de operação dos processos, os catalisadores podem apresentar-se de várias formas.

A primeira especificação é a composição do catalisador, definida pela natureza de cada fase e as relações quantitativas entre eles. Por exemplo, um catalisador com platina como fase ativa dispersa sobre sílica como suporte (matriz “inerte”) pode ser

apresentado como Pt/SiO₂. O teor da fase ativa, ou o teor metálico, nesse caso Pt, é a fração em peso da Pt do catalisador.

Além das informações químicas, precisamos fornecer especificações físicas e físico-químicas. Dados que definem a localização de átomos ou íons do material no espaço que descrevem a estrutura do catalisador. Esses dados incluem: a estrutura das principais fases existentes seja amorfa ou cristalina, a estimativa do número de defeitos, e a forma dos cristais, tanto na fase ativa como do suporte.

Outra propriedade a ser descrita com cuidado é a textura do catalisador: isto é, as características superficiais da amostra numa escala microscópica e sua morfologia interna, ou “a geometria detalhada dos espaços vazios na pastilha do catalisador” (IUPAC). Um primeiro parâmetro útil é o valor da área específica: extensão superficial por massa de todo o catalisador. Ter área grande, muitas vezes implica maior quantidade de reagentes adsorvidos e maior atividade catalítica; e também uma maneira de aproveitar ao máximo a matéria-prima do catalisador. No caso dos metais suportados, a área metálica ou área ativa é a área devido ao metal. Ela representa freqüentemente de 0,1 a 5% da área total do catalisador. Fazendo hipóteses sobre a estrutura cristalina das partículas metálicas depositadas e sobre suas formas, a área ativa permite determinar o número de átomos superficiais ou externos acessíveis ao reagente, N_s . A relação entre N_s e o número total de átomos do composto ativo, N_t , determinado por análise química, dá o parâmetro chamado, dispersão ou a porcentagem exposta da fase ativa (“a porcentagem exposta” é recomendada pela IUPAC ao invés de dispersão).

Para obter áreas máximas, as partículas sólidas precisam de menores diâmetros ou de porosidade interna. Essa última propriedade, apesar de aumentar a interfase gás/sólido, pode limitar o acesso das moléculas dos reagentes aos sítios dentro dos poros. A limitação assim criada pode ter efeitos negativos ou positivos sobre as seletividades catalíticas. Em geral, os poros de um sólido podem ter várias formas. Por exemplo, as zeolitas X e Y têm poros bem definidos, as cavidades são aproximadamente esféricas, grandes e pequenas interligadas por canais cilíndricos. Outras zeolitas (mordenita) apresentam os poros sob forma de cilindros dispostos paralelamente uns dos outros. Há também materiais que contêm partículas, da ordem de 10 nm em diâmetros, juntados ou cimentados fracamente em forma de grãos e “aglomerados”.

2.3.1 – Catalisador mássico

É geralmente um aglomerado formado de grãos da fase ativa, quase pura, de dimensões maiores do que alguns milímetros. As composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou pelo menos tem natureza química semelhante.

2.3.2 – Catalisador suportado

São aqueles cuja natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do interior; esse interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada.

2.3.3 – Catalisador metálico

São aqueles nos quais se sabe ou acredita-se que a espécie ativa é um metal, um conjunto de vários metais, um óxido, etc. Com relação a essas idéias, é preciso lembrar aqui que a superfície real de um catalisador em funcionamento é também coberta por vários compostos adsorvidos fisicamente ou quimicamente.

2.3.4 – Catalisador ácido

Catalisadores dessa natureza são aqueles que na reação catalítica apresenta intermediários iônicos (carbocátions) formados no contato de sítios possuidores de prótons (sítios de Brønsted) ou receptores de elétrons (sítios de Lewis). Em oposição aos catalisadores ácidos existem também catalisadores básicos.

2.3.5 – Catalisador bi ou poli-funcionais

São materiais sólidos complexos apresentando dois ou mais tipos de sítios diferentes, cada um permitindo a obtenção de um dos intermediários da reação.

2.3.6 – Suporte de catalisadores

Chamamos de suporte de catalisador a um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação á reação considerada (Ciola, 1981).

A função mecânica do suporte é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Ao lado desta função, outros efeitos desejáveis do suporte incluem os expostos a seguir: a) produzir maior área exposta para o agente ativo, e, portanto, maior atividade catalítica quando o agente tem pouca área de superfície, ou produzir igual área e atividade com muito menos material. Em alguns casos o constituinte é adsorvido na superfície numa camada monomolecular; b) aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim a sua sinterização e conseqüente perda de atividade; c) complexar quimicamente o suporte com a massa ativa, obtendo-se maior atividade por unidade de área. Como exemplo, temos a alumina depositada por co-precipitação sobre sílica. A sílica é totalmente inerte para o craqueamento catalítico; a alumina, dependendo de sua preparação, é fracamente ativa. O material co-precipitado, porém, é altamente ativo, por ter uma estrutura superficial fortemente ácida; d) aumentar a atividade por aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso. Em muitos casos esse aumento de atividade é devido a um aumento de acessibilidade da superfície, em função de diferentes formas de estrutura física e cristalina; e) proteger o catalisador de venenos. Em alguns casos o suporte, devido á sua grande superfície, adsorve preferencialmente venenos que iram desativar o constituinte ativo. Por exemplo: platina sobre carvão ativo; f) catalisar um dos passos nas reações que se processam por mecanismo de ação dupla. Por exemplo, alumina ácida suportada na platina em reações de formação catalítica; g) dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas, sintetizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade.

2.3.7 – Promotores

Entende-se por promotor ou ativador uma substância que por si possui baixa ou nenhuma atividade, porém que, adicionada em pequenas proporções ao catalisador, na sua preparação ou no sistema catalítico, acarreta melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada que a obtida quando realizada sem ele. Quando o mecanismo de ação do promotor é conhecido e dependendo deste, o promotor pode ser chamado de iniciador de cadeia. De um modo geral a concentração do promotor na massa ativa deve ser menos de 10% (Ciola, 1981).

2.3.7.1 – Promotores estruturais (estabilizadores)

Aumentam a estabilidade catalítica por inibição do decréscimo de área durante a reação. Geralmente também aumentam e estabilizam a área do catalisador por aumento do ponto de fusão do material-base (catalisador ou mesmo suporte).

2.3.7.2 – Promotores de ação dupla

Empregados quando é necessário catalisar mais de uma reação, os promotores agem como catalisadores de uma das reações.

2.3.7.3 – Promotores eletrônicos

A reatividade está relacionada com o caráter eletrônico do metal, isto é, sua habilidade de doar ou receber elétrons. Metais tendo orbitais vagos, “buracos”, adsorvem fortemente hidrogênio, de tal maneira que os elétrons deste ficam pertencendo ao sistema eletrônico do metal.

Metais puros sem orbitais vagos, como o Cu e o Au, têm pouca atração por hidrogênio no estado puro. Os elementos do primeiro grupo, por exemplo: Ta, adsorve fortemente o hidrogênio e não permitem a sua transferência para a molécula a ser hidrogenada, enquanto que os do segundo não hidrogenam, por sua pouca capacidade de adsorver hidrogênio.

A maior atividade é obtida pelos metais do grupo da platina, que têm poucos orbitais vazios, de maneira que o hidrogênio é adsorvido, porém facilmente doado. Se adicionarmos outro metal, este alterará o número de buracos e, portanto, sua atividade catalítica será além do esperado, daí serem chamados de promotores eletrônicos.

2.3.7.4 – Promotores de seletividade

Quando existe a possibilidade de ocorrer mais de uma reação, pode-se, introduzir uma substância, orientando o processo em outro sentido: é o caso da hidrogenação do beta-naftol.

2.3.8 – Envenenamento de catalisadores

Envenenamento de catalisadores é essencialmente um fenômeno de adsorção preferencial com formação de ligações fortes entre os catalisadores e certos tipos de

substâncias adsorvidas, as quais são, mas nem sempre, estranhas ou indesejáveis ao sistema que está sendo catalisado.

As fortes ligações por adsorção, formadas entre o veneno e o catalisador dependem de definidas configurações eletrônicas entre o catalisador e o veneno. Apesar de ser um termo relativo, substâncias são chamadas de venenos somente quando têm um efeito inibidor apreciável, em pequeníssimas concentrações. O conceito de envenenamento, exposto anteriormente, não indica, portanto, o recobrimento mecânico da superfície por materiais menos específicos, ou seja, entupimento por gomas, ceras, carvão, provenientes de reações a altas temperaturas.

2.3.9 – Preparação do catalisador

Um catalisador muitas vezes puro ou simples no laboratório de pesquisa, para permitir a elaboração de modelos, é uma entidade bastante complexa na escala industrial; na verdade ele contém, geralmente, muito mais do que 2 ou 3 elementos. Devido a essa complexidade, toda história da preparação do catalisador tem grande importância, não só para permitir a reprodução de um dado catalisador, mas também para possibilitar a otimização de algumas de suas propriedades básicas. A primeira etapa de uma preparação consiste em selecionar quais serão as matérias-primas precursoras. Por precursores entendem-se os sais dos compostos químicos, que depois de poucos tratamentos, reunidos em operações unitárias, vão gerar a fase ativa com todas as suas propriedades.

No caso dos catalisadores mássicos a primeira das operações unitárias é, em geral, a insolubilização de um sal precursor solúvel por ação de uma base ou ácido permitindo a obtenção de precipitados; se, vez por outra, a precipitação leva a corpos bem cristalizados, na maioria das vezes, os produtos finais são muito mal organizados. Dentro desses últimos podemos destacar os sóis formados de micelas mais ou menos isolados e protegidos de uma aglomeração graças à ação de cargas elétricas idênticas. A geleificação lenta das micelas leva à obtenção do hidrogel, ainda rodeado por cargas elétricas e contendo um número enorme de moléculas de solvente (água) na sua estrutura. A partir das micelas se podem também obter flocos geralmente amorfos por modificação rápida do pH e anulação das cargas elétricas.

A precipitação é seguida de outra operação unitária do tipo transformação hidrotérmica. Realizada a temperatura menor do que 100 °C, ela é chamada de

maturação e quando feita à temperatura maior, a palavra autoclavagem pode ser usada. Essa operação tem como objetivo a estabilização das partículas formadas através de processos de dissolução parcial dos hidrogeis ou flocos, seguida da reprecipitação; o número das partículas maiores é assim aumentado às custas das pequenas, implicando também, na maioria dos casos, num rearranjo estrutural. Em resumo, esta operação vai melhorar a homogeneidade dos precipitados.

Depois das transformações hidrotérmicas separam-se os sólidos dos líquidos, por decantação, filtração ou centrifugação; essas operações são difíceis em caso de precipitados do tipo hidrogel e quando realizadas em condições drásticas podem ainda modificar a textura do produto sólido. Depois, é preciso fazer a lavagem do sólido. Essa operação vai eliminar, por eluição, os elementos minerais ainda adsorvidos ou presos nos poros e trocar alguns íons estáveis, por outros que se decompõem à temperatura média (exemplo Na^+ por NH_4^+). Para um grande número de catalisadores, um controle rigoroso da lavagem é indispensável, pois níveis baixos de impurezas podem modificar radicalmente suas propriedades.

À lavagem, vai suceder a secagem, à temperatura de 120 °C a 200 °C. A maior parte dos compostos instáveis será decomposta, modificando em parte, novamente, as texturas e estruturas do produto sólido. Uma secagem simples (ar a 110 °C) geral um gel chamado xerigel que tem superfície comparável à do hidrogel inicial, mas uma porosidade reduzida. Uma secagem realizada à baixa temperatura (por exemplo: inferior a 0 °C por criodessecação ou liofilização) permite obter aerogeis onde superfície e porosidade são pouco alteradas em comparação ao gel inicial.

As últimas operações unitárias são a calcinação e a ativação. Durante a calcinação, os precursores das fases ativas serão decompostos em formas oxidadas. Esta primeira operação tem vários objetivos práticos: a fixação quase definitiva da textura e da estrutura do catalisador e a obtenção das propriedades termo-mecânica desejadas. Além disso, é dado um fim à transformação hidrotérmica podendo ocorrer um início de sinterização, algumas reações sólido-sólido. Dependendo da reação catalítica escolhida (redução, oxidação, entre outras) os catalisadores podem ou não sofrer uma ativação, tratamento químico com fluxo gasoso responsável pelo aparecimento da fase ativa do catalisador. Muitas vezes a forma geométrica do catalisador a ser usado tem características particulares e, se isso não foi conseguido durante as primeiras etapas unitárias, processos de granulação ou empastilhamento permitem a obtenção de formas e tamanhos convenientes. As operações de moldagem podem também ser realizadas

antes da secagem ou da lavagem, por técnica de extrusão, por exemplo. Neste caso as operações unitárias anteriores serão realizadas sobre os extrusados e não sobre os géis.

Quando os catalisadores são suportados, a preparação pode seguir dois caminhos: a) usando-se suportes pré-formados (pastilhas) seguindo os métodos descritos acima, a fase ativa pode ser depositada sobre eles por impregnação, molhagem ou troca iônica. Por impregnação entende-se a introdução nos poros do suporte de um volume da solução do precursor igual ao volume dos poros. No método de molhagem a solução salina com excesso de solvente fica em contato com o sólido por longo tempo, até obter-se equilíbrio na adsorção do sal entre as várias partes do suporte. A deposição de um sal precursor por troca iônica é um pouco mais elaborada: a troca iônica é, de fato, uma reação química superficial, onde alguns ligantes do sal precursor são trocados por outros existentes na superfície do suporte; nessa operação, a parte útil do sal vai ficar presa nos ligantes do suporte. Esses últimos podem ser preexistentes ou então formados através de tratamentos químicos particulares com ácidos ou bases. A troca pode ser catiônica ou aniônica, dependendo da natureza dos sítios do suporte. Nessas três técnicas, é preciso, de vez em quando, repetir as operações, depois da secagem, para chegar à concentração desejada da espécie ativa; b) um segundo método para obter catalisadores suportados consiste em fazer a co-precipitação dos elementos capazes de gerar, durante tratamentos térmicos posteriores, o suporte e o elemento responsável pela atividade catalítica.

A eficiência desses catalisadores depende de muitos detalhes de preparação tais como concentração relativa dos precursores, concentração total, pH, ordem de adição dos reagentes, agitação, velocidade específica de precipitação de cada um dos componentes, existência de sementes de precipitação, etc.

Existem promotores texturais, elementos geralmente refratários, que vão limitar os processos de recristalização e sinterização, durante a reação catalítica. Existem também promotores eletrônicos assim chamados porque acredita que eles gerem nos sítios uma repartição eletrônica, mais propícia à interação com os reagentes (mudanças dos calores de adsorção). Os níveis desses promotores geralmente não ultrapassam alguns porcentos da fase ativa. Algumas vezes, antes de serem usados na indústria, os catalisadores tem de ser inibidos seletivamente. Essa operação deve limitar as reações de degradação dos reagentes no início da ação do catalisador.

2.4 – Técnicas de caracterização de catalisador

2.4.1 – Análise termogravimétrica (TG)

A análise Termogravimétrica é uma técnica em que a variação do peso de uma amostra de uma substância é registrada em função da temperatura. O instrumento básico da termogravimetria é uma balança de precisão com um forno programado para ter uma elevação linear da temperatura com o tempo. São notáveis as seguintes características de uma curva TG: a) os segmentos horizontais (patamares) indicam regiões onde não há modificação do peso b) os segmentos curvos indicam perdas de peso e c) em virtude de a curva TG ser quantitativa, é possível efetuar o cálculo da estequiometria do composto em qualquer temperatura.

As atmosferas mais comuns empregadas na termogravimetria são: 1) “ar estático” (o ar das vizinhanças escoar naturalmente pelo forno) 2) “ar dinâmico”, quando o ar comprimido de um reservatório é injetado no forno, a uma vazão controlada. 3) nitrogênio gasoso (isento de oxigênio), que proporciona um ambiente inerte (Vogel, 1992).

A curva resultante das análises Termogravimétricas (TG) fornece informações a respeito da estabilidade térmica, composição da amostra inicial, possíveis intermediários formados no decorrer do experimento, entre outras.

2.4.2 – Redução à temperatura programada (RTP)

Dentre as diversas técnicas de caracterização de catalisadores existentes, a Redução à temperatura programada é amplamente aplicada nos estudos de catalisadores, pois, os perfis de RTP podem fornecer informações a respeito do método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos, na formação das fases ativas. Além disso, interações entre os metais, interações metal-suporte, formações de ligas, natureza das fases, influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, dispersões dos metais na superfície dos catalisadores e medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos. A técnica consiste em monitorar reações mássicas ou de superfície de sólidos com sua atmosfera gasosa, pela análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente

reductor, velocidade de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado.

Nos catalisadores a maioria das espécies ativas são metais tais como platina, paládio, níquel, etc. A técnica de RTP com uma baixa taxa de aquecimento é empregada para determinar a temperatura no qual a redução começa como também a taxa de redução máxima. A temperatura da amostra é reduzida até se aproximar da temperatura ambiente uma vez que as fases oxidadas são completamente reduzidas (Webb & Orr, 1997).

2.4.3 – Oxidação Programada de Redução (OTP)

A oxidação programada de temperatura determina a quantidade de espécies reduzidas (também chamado grau de redução), usualmente é executada seguindo um experimento de RTP. O catalisador reduzido é subordinado primeiro para um fluxo de oxigênio diluído, normalmente 2 a 5% por volume em hélio. A temperatura da amostra é elevada da temperatura ambiente até uma temperatura moderada normalmente abaixo da temperatura de oxidação das espécies reduzidas. Assim, a oxidação toma lugar somente na superfície e a oxidação da fase global é impedida. A quantidade de oxigênio consumido durante a reação é relacionada à quantidade de espécies reduzidas na superfície. Contudo que o fator estequiométrico para oxidação seja conhecido, o grau de redução é determinado e relacionado aos sítios ativos do catalisador (Webb & Orr, 1997).

2.4.4 – Fluorescência de raios X (FRX)

O emprego de diversas técnicas de excitação, como: feixe de elétrons ou de raios X (provenientes de tubos de raios X, ou de fontes radioativas), possibilita aos elementos químicos, em geral, a emissão de radiação na região do espectro eletromagnético correspondente aos raios X. Em condições adequadas, as radiações produzidas podem ser utilizadas para fins de identificação e estimativa de concentrações de elementos em amostras de sólidos. Como o resultado de grandes avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas à técnica de emissão de raios X passou a desempenhar um papel cada vez mais importante no campo da química analítica.

Esta técnica apresenta diversas vantagens como: simplicidade dos espectros, comportamento previsível do elemento, alta exatidão, boa reprodutibilidade, baixo limite de sensibilidade, da ordem de ppm, ampla capacidade de detecção (cobrindo um

número considerável de elementos em concentrações variando de algumas partes por milhão até 100%), grande versatilidade analítica (amostras na forma líquida, sólida ou sob forma de pó) e caráter não destrutivo, que fizeram da fluorescência de raios X um método analítico universal, soma-se, também os importantes progressos conseguidos mais recentemente na parte de instrumentação, tornando possível a determinação de elementos ditos leves, isto é, de número atômico inferior a 12. A todas essas vantagens acrescenta-se, também, a rapidez na execução da análise, que ganhou uma nova dimensão com o uso de computadores para o controle e automatização do equipamento (Silva, 1999).

A fluorescência de raios X basicamente divide-se em duas variantes analíticas distintas: a baseada na dispersão por comprimento de onda (WDXRF), existente em mais de 15.000 laboratórios no mundo, e a dispersão por energia (EDXRF), em 3.000 laboratórios (IAEA, 1999). A WDXRF desenvolveu-se nos meados da década de 60, enquanto que há EDXRF dez anos após, com o surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio.

As subvariantes da técnica EDXRF, além da convencional, são: (1) a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF – *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), possuindo vantagens como quantidades diminutas das amostras (da ordem de 5 mL) e menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF convencional; (2) a microfluorescência de raios X (m-XRF), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra. Nestas técnicas e variantes, normalmente se utiliza raios X de elementos alvo (Mo, Rh, etc) de um tubo de raios X, e mais recentemente raios X da luz síncrotron (Silva, 2002).

2.4.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a catálise. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodo luminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE –

secondary electrons) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado. A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do mineral orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do mineral.

A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo.

A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta região possui formato de “pêra” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral. O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons. Por exemplo, a presença de Fe^{3+} ($Z=26$) na goethita desenvolve regiões de *backscattering* maiores que o Si^{4+} ($Z=14$) no quartzo. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *backscattering* abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo.

Dentre as vantagens do sistema EDS destacam-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da zonação dos materiais. O perfil químico determina a variação da composição do material ao longo de uma linha preestabelecida. O mapa químico quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

Os minerais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica (Duarte et al., 2003).

2.4.6 – Método BET

A acessibilidade da superfície catalítica aos reagentes gasosos é de importância considerável na seleção dos materiais sólidos que têm que funcionar como catalisadores para reações heterogêneas. Para um dado catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, melhor será a conversão em produtos.

A determinação da área da superfície total dos catalisadores foi uma das ferramentas de pesquisa no campo da catálise que maior avanço deu para sua fabricação industrial em base científica e para o estudo das propriedades físicas e comportamento da superfície. O método mais importante para determinação da área da superfície total dos catalisadores (BET) foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (Ciola, 1981). O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) consiste na fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (neste caso o N₂) a baixas temperaturas. Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área superficial específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores (Borges e Jordão, 2005).

O método normalmente utilizado para determinar a área específica consiste na adsorção de uma espécie molecular à sua superfície. Conhecendo a área ocupada por cada molécula e trabalhando em condições de formação de uma monocamada, a quantidade adsorvida dá, diretamente, a área total da amostra.

Deve haver o cuidado de escolher as moléculas de modo à adsorção não ser limitada pelas suas dimensões (haveria a possibilidade de parte da rede porosa não ser recoberta por essas moléculas, de dimensões demasiadamente grandes). Ainda que, em princípio, todas as moléculas possam ser usadas para tal fim, os dados mais significativos são obtidos se as dimensões das moléculas de adsorbato forem pequenas

em comparação com o diâmetro dos poros dos sólidos. Na maioria dos casos, usa-se dados correspondentes à adsorção do nitrogênio, medida à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77,4 K).

2.5 – Conversão do metano

O metano é uma das fontes de carbono abundante e de baixo custo. A sua conversão em produtos químicos foi um dos principais tópicos de pesquisa dos hidrocarbonetos por diversas décadas. (Freni, 2000).

2.5.1 – Métodos básicos de conversão

Variados são os métodos de conversões aplicáveis ao gás natural para quebrar ou rearranjar as moléculas de seus principais componentes: metano, etano, propano e butano. Incluem-se entre estes métodos processos térmicos, elétricos, catalíticos e fotossintéticos com ou sem adição de elementos como o oxigênio, o cloro ou o nitrogênio, entre outros. O metano (CH₄) tem um elevado equilíbrio molecular devido à sua distribuição e geometria e, portanto é o hidrocarboneto mais difícil de quebrar o “craquear”. Estão apresentados a seguir alguns processos básicos aplicados direta ou indiretamente na conversão do gás natural em matéria-prima básica da indústria química.

2.5.1.1 – Decomposição térmica, catalítica e elétrica

É a divisão da molécula do hidrocarboneto em partes menores ou em carbono e hidrogênio dissociado, através de aquecimento (pirólise) e efeito adicional de catalisadores ou de descargas elétricas.

2.5.1.2 – Oxidação térmica ou catalítica

É a reação da molécula do hidrocarboneto com oxigênio, ar atmosférico ou oxigênio ativado, ativado por calor ou catálise, na qual o oxigênio é introduzido na molécula do hidrocarboneto ou a molécula é transformada em monóxido de carbono e hidrogênio, dióxido de carbono e água.

2.5.1.3 – Halogenação térmica, catalítica ou fotocatalítica

É a reação da molécula do hidrocarboneto com um halogênio – flúor (F_2), cloro (Cl_2), bromo (Br_2) ou iodo (I_2), ativada por calor, catálise ou luz, onde um ou mais átomos do halogênio substituem um número equivalente de átomos de hidrogênio.

2.5.1.4 – Hidrogenação termo-catalítica ou catalítica

É a adição de átomos de hidrogênio (H_2) à molécula do hidrocarboneto, ativada por calor e catálise ou apenas catálise, para produzir uma ou mais molécula saturadas (rica em hidrogênio). A hidrogenação é chamada destrutiva quando a molécula original do hidrocarboneto é quebrada para formar mais de uma molécula hidrogenada menor ou, não destrutiva quando a quebra da molécula original não ocorre e o hidrogênio é apenas adicionado.

2.5.2 – Conversão em produtos líquidos

Os processos de conversão química do gás natural em produtos líquidos podem ser realizados através de duas rotas: a conversão direta e a conversão indireta. Os processos de conversão química direta transformam quimicamente as moléculas de metano em hidrocarbonetos de cadeias mais complexas e com maior peso molecular, utilizando catalisadores e rotas de síntese específicas. No entanto, o alto grau de estabilidade do metano traz uma série de problemas para viabilizar as reações envolvidas. Atualmente, os esforços em pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão focados na melhoria dos catalisadores, na elucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos. A conversão indireta, utilizada em plantas pilotos e nas plantas comerciais em operação, engloba três etapas: a geração de gás de síntese (*syngas*); síntese de Fischer-Tropsch (FT); e hidroisomerização (acabamento dos produtos) (Maculan & Falabela, 2004).

O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) produzida pela reação catalisada de um hidrocarboneto e água. Este hidrocarboneto pode ser oriundo do petróleo, gás natural, carvão ou outro composto orgânico. O gás de síntese não é exclusivamente utilizado em processos GTL (*Gas-to-liquids*), mas também em outras sínteses químicas como na produção de amônia, metanol, óxidos, entre outros.

No caso específico, para a produção de hidrocarbonetos via FT, a razão molar do monóxido de carbono e hidrogênio utilizado na conversão é 2:1, para a obtenção desta proporção podem ser utilizados um ou mais processos em paralelo, em módulo combinado, ou através da adição ou remoção de hidrogênio. O *syngas* pode ser obtido através de três reações: reforma a vapor, oxidação parcial; e reforma autotérmica.

A reforma a vapor vem sendo utilizada para obtenção do gás de síntese e de hidrogênio há bastante tempo. O vapor de água e o gás natural reagem num ambiente com temperaturas altas na faixa de 800 a 900 °C e a pressões modestas de 20 bar, na presença de catalisador a base de Ni. A reação produz uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esta reação é empregada para obtenção de *syngas* destinado a produção de metanol e de dimetil éter (DME).

A oxidação parcial é a segunda tecnologia mais usada para produção de gás de síntese, produzindo o mesmo tanto do carvão como de óleo pesados. Neste processo o gás natural é queimado em temperaturas da faixa de 1200 a 1500 °C e em pressões altas (>140 bar), sem presença de catalisador. Em escala industrial, oxigênio puro é adicionado ao invés de ar, neste caso a presença de uma unidade produtora de oxigênio é necessária. Esta reação, como mostra a estequiometria, produz monóxido de carbono na mesma proporção que a do metano suprido.

A reforma autotérmica é um processo híbrido que reage gás natural com vapor e oxigênio em presença opcional de dióxido de carbono. Este carbono quando requerido é adquirido através de um reciclo do processo. A oxidação parcial ocorre primeiro, seguida pela reforma a vapor num leito catalítico. E todo este processo é realizado dentro de um único reator.

2.6 – Mecanismos de reações catalíticas cloradas

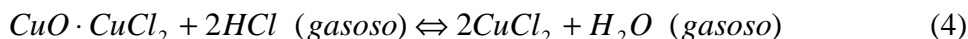
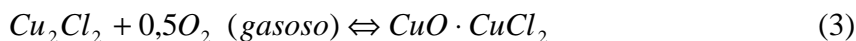
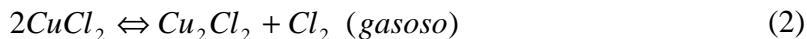
O estudo da cinética em catalise heterogênea é muito importante no modelo dos reatores químicos e no estudo dos detalhes de mecanismo. Estudos cinéticos tradicionalmente envolvem macrocinética onde a atividade do catalisador é tratada como uma função de quantidades macroscópicas facilmente medidas, isto é, composição do gás, pressão e temperatura. A macrocinética é muito usada para diferentes aplicações, isto é, modelo de reatores; controle de qualidade na produção de catalisador; seleção de catalisador e estudos de sinterização e envenenamento.

Gorin et al. (1948) apud Treger et al. (1988), estabeleceram que a cloração do metano através de sais ocorre na fusão em taxas mais elevadas do que o processo sem a presença de sais, ou seja, processo térmico. Isto acontece como resultado da iniciação do processo na fase gasosa pelos átomos de cloro evoluindo da superfície da fusão. Esta visão era questionada por Ohtsuke & Tamai (1978), em razão da taxa de evolução de cloro na decomposição térmica do cloreto de cobre II ser mais baixa que a taxa de cloração e também por causa da diferença entre as seletividades na fase gasosa. Isto sugeria que a cloração do metano ocorreria predominantemente direto na fusão.

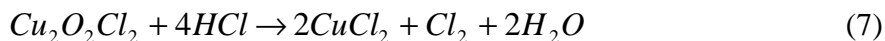
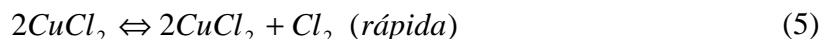
Ruthven et al. (1968) apud Treger et al. (1988), apresentaram uma taxa de reação, apesar das diferenças entre os mecanismos postulados da reação de Deacon (reação de oxicloração) e até mesmo a discordância a respeito de onde ocorre (na superfície ou no bulk da fusão), que é válida para todos os casos, então temos:

$$r = \frac{kp_{O_2}}{p_{Cl_2}} \quad (1)$$

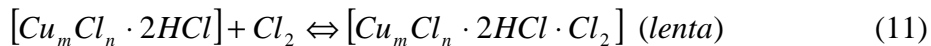
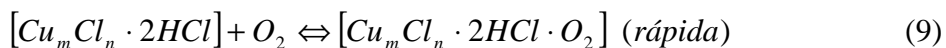
Além disso, sugeriram juntamente com Fontana, Glorin & Kidder (1952) que provavelmente o cloreto de hidrogênio seja oxidado de acordo com as equações químicas (2, 3 e 4), que inclui os estágios de redução e oxidação do cobre:



Slama et al. (1967) apud Treger et al. (1988), sugeriram que um composto peróxido é formado na reação com oxigênio a fim de esclarecer a segunda ordem da reação observada com respeito ao monocloreto de cobre conforme as equações químicas 5, 6, e 7:



Aglutin et al. (1976) apud Treger et al. (1988), não consideraram a decomposição do cloreto de cobre II como uma evolução de cloro. Assumiram que o cloro está envolvido em duas etapas: na adsorção do oxigênio e na interação subsequente com o cloreto de hidrogênio adsorvido, conforme equações químicas 8, 9, 10 e 11.



Resasco & Garcia (1987), propuseram um mecanismo cinético, sendo composto pelas seguintes etapas:

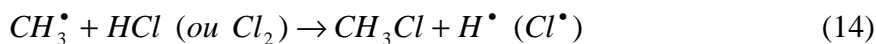
- Liberação de átomos de cloro livre a partir do catalisador:



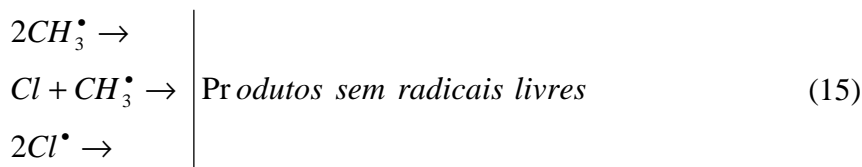
- Início da reação em cadeia:



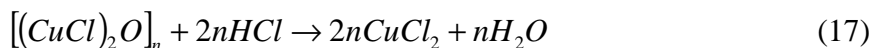
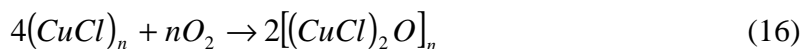
- Propagação:



- Terminação:



- Regeneração do catalisador:



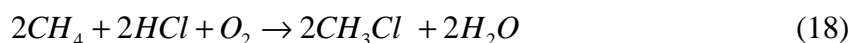
3. ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

A cloração de parafinas é um processo conhecido há muitos anos descoberto por Dunas em 1840 (Dunas apud Olah et al., 1985). Dentre os processos de cloração das parafinas podemos citar a cloração do metano que tem como principais produtos o cloreto de metila, dicloroetano, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Os metanos clorados geralmente são produzidos pela rota de cloração térmica direta usando como reagentes metano e gás cloro ou pela oxicloração empregando metano, oxigênio e ácido clorídrico como reagentes. Uma vantagem da oxicloração sobre a cloração direta é a possibilidade de usar um subproduto industrial, cloreto de hidrogênio, invés de cloro (García & Resasco, 1987).

Nos primeiros estudos da oxicloração do metano o catalisador utilizado era o cloreto de cobre suportado, mas ao longo do tempo as pesquisas enfatizaram o desenvolvimento de novos catalisadores resistentes a desativação, sistemas reacionais rústicos a corrosão provocada pelos íons cloreto, e seletivos ao cloreto de metila, principal matéria prima na produção de silicone e como intermediário na fabricação de benzeno, tolueno, acetileno e etileno.

Um dos primeiros trabalhos científicos da cloração do metano foi realizado por Krause & Roka (1928) na Patente U.S. 1,654,821, o qual apresentaram um processo para cloração de hidrocarboneto saturados via oxicloração do metano. Neste estudo foi possível realizar reações de substituição, como mostrada na equação 18, a temperaturas elevadas com oxidação do hidrocarboneto. As temperaturas dessas reações foram entre 300 e 650 °C, mas preferencialmente entre 450 e 550 °C. Além disso, as temperaturas acima de 650 °C foram evitadas para não conduzir a oxidação indesejada do hidrocarboneto.



Nos primeiros artigos publicados sobre a oxicloração alguns deles parecia divergirem sobre a descrição da ação catalítica das misturas de cloreto de cobre II. Por exemplo, alguns estudos sugeriram que a reação de oxicloração acontecia por etapa de Deacon, esta reação pode ocorrer na presença de catalisadores de cloreto de cobre II produzindo Cl₂ e H₂O a partir de HCl e O₂. Por outro lado, Bakshi et al., a partir de dados cinéticos concluíram que a etapa de Deacon procede no volume inteiro da fusão

do sal, mas a etapa de cloração do mesmo acontece na superfície da fusão que usa centros ativos diferentes (García & Resasco, 1987).

Fontana et al. (1952), investigando a reação de oxicloração catalítica na mistura ternária $\text{KCl}/\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$, encontrou uma ordem de reação igual a zero com relação ao metano e uma dependência complexa com respeito à concentração de Cu^{2+} na fusão, eles sugeriram que a reação ocorre na fase gasosa e a fase ativa nestes catalisadores envolve o cátion Cu^{2+} em um estado parcialmente fundido, mas é iniciada a fusão na superfície por evolução de átomos de cloro.

Glorin et al. (1948), investigaram a distribuição dos produtos clorados obtidos na oxicloração catalítica do metano com uma mistura salina de cloreto de potássio com cloreto de cobre em um range de temperatura de 425 e 500 °C. Dois tipos de reatores foram utilizados o reator de filme descendente e o reator borbulhante. No reator tipo borbulhante o metano foi simplesmente borbulhado passando por aproximadamente 900 g da mistura salina. Dois procedimentos foram usados nas análises dos produtos. No primeiro método o cloreto de hidrogênio foi removido passando o efluente gasoso por meio de uma armadilha preenchida com hidróxido de potássio analisado por destilação. No segundo método o produto total foi condensado em uma armadilha de nitrogênio líquido e transferido diretamente para o mesmo aparato de destilação usado no primeiro método. Os resultados experimentais obtidos apresentaram um alto rendimento de cloreto de metila no reator tipo borbulhante comparado com estudos anteriores usando cloro livre como agente clorante. Também foi realizada a cloração do metano no reator de leito fixo com alumina impregnada com cloreto de potássio e cloreto de cobre resultando aproximadamente a mesma distribuição de produtos obtida no reator tipo borbulhante.

Fontana & Glorin (1951) na Patente U.S. 2,575,167, relataram a invenção de fabricação de hidrocarbonetos halogenados a partir do ácido clorídrico. Mais particularmente esta invenção relatava um método de produção contínuo de cloreto de alquila como o cloreto de metila a partir do gás natural e cloreto de hidrogênio. O oxigênio empregado era absorvido do ar atmosférico e o catalisador usado foi o cloreto de cobre suportado em sílica ou alumina. Nesta patente acreditava que um cloreto alcali como o cloreto de potássio aumentava a taxa de absorção de oxigênio.

Ohtsuke & Tamai (1978), afirmaram que, conforme suas pesquisas, o mecanismo de reação para a oxicloração de hidrocarbonetos passaria pelos seguintes estágios: No primeiro estágio ocorreria a fusão do sistema salino (cloreto de cobre II e cloreto de potássio), em seguida, no segundo estágio haveria a liberação dos íons de cobre originado da transformação do CuCl_2 para CuCl . Na sequência, os hidrocarbonetos seriam clorados com os íons de cloro presente na fase gasosa. Depois, no quarto estágio ocorreria a oxicloração do CuCl com o O_2 para formar oxicloreto de cobre ou óxido de cobre. E por fim, no último estágio, a regeneração reação com HCl .

Pieters et al. (1984) apud García & Resasco (1987), propuseram um mecanismo de superfície envolvendo a quimissorção do metano para oxihidrocloração do metano em catalisadores de cloreto de cobre suportado em sílica. Este catalisador foi ativado em temperatura tão baixo quanto 470 K. Após a desativação que ocorreu rapidamente pelo oxigênio o mesmo foi reativado com hidrogênio. Os autores sugeriram que as espécies ativas envolvem íons de cobre no menor estado de oxidação (Cu^{+1}).

Fortini et al. (1986), estudaram as interações de catalisadores CuCl_2 com os seguintes suportes: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 e SiO_2 sem o uso de promotores. Observaram que a magnitude de interação sal-suporte seguiu a sucessão: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$, além disso, a dispersão do cloreto de cobre II aumentavam com o aumento das interações. A esse fato foi atribuído a formação de uma fase ativa, íons de cobre, Cu^{+2} , o qual interagia com o suporte sendo responsável pela atividade catalítica do catalisador CuCl_2 na reação de oxihidrocloração, regenerável na superfície do suporte, que foi constatado apenas no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 . A fase ativa resistiu à desativação enquanto a superfície das partículas sem interação foi reduzida rapidamente a CuCl provocando inatividade do catalisador, porém conforme demonstrado por Fontana et al. (1952) quando KCl foi adicionado a taxa redox de fusão do cloreto de cobre foi elevada extremamente.

Olah (1987) mostrou que seletividade de 96% para o cloreto de metila em uma conversão de 34% de metano a 270 °C pode ser alcançado com suporte sólido ácido tais como $\text{FeO}_x\text{Cl}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{TaOF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{NbOF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZrOF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{SbOF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{SbF}_5/\text{grafite}$ e $\text{Nafion-H}/\text{TaF}_5$.

García & Resasco (1987), investigaram a ação do promotor, KCl , na atividade catalítica e distribuição de produtos na reação de oxihidrocloração do metano usando

catalisadores de CuCl_2 suportado em SiO_2 com promotor de potássio. Os catalisadores usados neste estudo foram preparados pelo método de impregnação sequencial e o suporte foi impregnado com uma solução de CuCl_2 . As amostras foram secadas durante a noite a temperatura ambiente e depois a 380 K por 2 horas. Os índices de cobre nos catalisadores foram analisados por absorção atômica após extração com HNO_3 . Depois da secagem das amostras de $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ o promotor foi impregnado com uma solução aquosa de KCl, a concentração da solução de KCl foi preparada de modo a obter catalisadores com razão molar de K/Cu de 0,5; 1,0 e 2,0. As medidas de atividades catalíticas foram conduzidas em um frasco pyrex esférico de 60 cm^3 , o qual foi operado como um reator batelada isotérmico. A mistura reacional foi preparada em um segundo frasco conectado ao reator e a temperatura no reator foi medida com um termopar colocado próximo ao leito catalítico e controlado por um controlador eletrônico de temperatura. Antes de cada corrida os catalisadores foram pré tratados com uma mistura gasosa de HCl/O_2 a 100 torr e 670 K, temperatura de reação, por 30 minutos e a quantidade de catalisador usado foi de 3,0 mg. Em seguida, a mistura reacional ($\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 5:2:1$) foi introduzida no reator e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. Os catalisadores foram caracterizados por análise térmica diferencial.

Os resultados obtidos indicaram que a atividade do catalisador CuCl_2 suportado em sílica para oxihidrocloração do metano a 670 K aumentava com adição de KCl, provocado pela diminuição do ponto de fusão do catalisador ocasionando uma maior liberação de cloro, atingindo o máximo na razão molar K/Cu igual a 1, porém overdoses causou redução na atividade. Além disso, os catalisadores livres de potássio desativaram rapidamente, porém como mostrado por Fortini et al. (1986), essa desativação foi menos pronunciada com a sílica usada como suporte devido a estabilização de uma espécie regenerável interagindo com o suporte.

Fortini et al. (1988), estudaram a caracterização por RPE (ressonância paramagnética eletrônica) das espécies ativas Cu^{+2} do catalisador de CuCl_2 suportado em alumina e sílica. Os catalisadores com 1% de cobre foram preparados por impregnação de umidade incipiente usando uma solução aquosa de CuCl_2 . As medidas de atividades da oxihidrocloração do metano foram conduzidas em um reator pulsativo. Em cada corrida pulsos de 2 cm^3 de metano foi injetado em um fluxo de HCl/O_2 (razão 1/20) passando através do leito catalítico o qual foi mantido a 633 K. Durante os

experimentos foi observado que o catalisador suportado em alumina manteve a atividade original após diversos pulsos, enquanto o catalisador suportado em sílica foi desativado rapidamente. Os resultados obtidos da caracterização por RPE após tratamento do catalisador em nitrogênio na temperatura de reação (633 K) mostraram que o CuCl_2 suportado em sílica foi decomposto para CuCl , como indicado pela ausência de sinal RPE, esta decomposição de Cu^{+2} para Cu^{+1} pode ser responsável pela rápida desativação observada no catalisador suportado em sílica, enquanto o CuCl_2 suportado em alumina não sofreu nenhuma alteração significativa.

García & Resasco (1989), compararam separadamente a adição do promotor KCl no catalisador de CuCl_2 suportado em sílica e alumina e a adição de um segundo promotor, LaCl_3 , para o catalisador suportado em sílica. Para analisar os efeitos dos suportes e promotores nas propriedades catalíticas do CuCl_2 foram preparadas séries de catalisadores variando o tipo de suporte (sílica e alumina), o conteúdo de cobre (1 a 10% em massa nominal) e o promotor (KCl e LaCl_3). Dois métodos de impregnação foram usados: o sequencial e a co-impregnação. No procedimento sequencial, o suporte foi primeiro imerso em uma solução aquosa de CuCl_2 com a concentração desejada de cobre. As amostras foram secadas no ar atmosférico a temperatura ambiente e depois a 380 K por 2 horas.

Após secagem, alíquotas das amostras foram impregnadas com soluções aquosas de KCl e na seqüência com solução de LaCl_3 . No catalisador preparado por co-impregnação, o suporte foi impregnado com soluções aquosas contendo dois ou três cloretos na razão desejada. O procedimento de secagem foi o mesmo empregado no método sequencial. O conteúdo de cobre resultante foi determinado por análise de absorção atômica após extração com HNO_3 . A metodologia empregada neste estudo foi conforme García & Resasco (1987). Os catalisadores foram caracterizados por RPE (ressonância paramagnética eletrônica) e ATD (análise térmica diferencial). Antes de cada experimento os catalisadores foram pré tratados com uma mistura gasosa de HCl/O_2 (razão 2:1) a 300 torr e 670 K, temperatura de reação, por 30 minutos com massa de catalisador de 5,5 mg. Em seguida, a mistura reacional CH_4 , HCl e O_2 (na razão 5:2:1) foi introduzida no reator e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. Os resultados experimentais mostraram que nos catalisadores suportados em alumina a adição de KCl provocou uma diminuição na atividade porque não foi promovida a fusão dos íons de cobre agindo apenas no bloqueio dos sítios ativos,

enquanto nos catalisadores suportados em sílica a adição de KCl implicou em um pequeno aumento na atividade. Isto pode provavelmente ser relacionado a uma mudança na dispersão do sal em lugar de um aumento na atividade específica já que a razão K/Cu resultante foi baixa.

Nos catalisadores com elevado teor de cobre, a adição de quantidades equimolares de KCl teve efeito em ambos os suportes. A adição de KCl causou diminuição significativa no ponto de fusão das misturas de cloreto, provocando a fusão sob as condições reacionais. Conseqüentemente, a taxa de evolução do cloro e a atividade foram aumentadas. Este efeito foi mais pronunciado para os catalisadores suportados em alumina. A adição de LaCl₃ nos catalisadores promovidos com KCl resultou em uma melhoria notável das propriedades catalítica. Não somente a atividade, mas a resistência à desativação dos catalisadores foram elevadas também expressivamente quando ambos os promotores agiram juntos.

Garcia & Resasco (1990), investigaram o comportamento do lantânio como agente inibidor da segregação das espécies ativas durante os ciclos de aquecimento/resfriamento nos catalisadores KCl-CuCl₂ suportados em sílica e alumina. Esperava-se que a segregação de Cu do K fosse mais marcante na alumina invés de outro suporte, pois a interação sal-suporte ser maior na alumina. Foram preparados catalisadores de CuCl₂-KCl e CuCl₂-KCl-LaCl₃ suportado em sílica e alumina. Os suportes foram impregnados com soluções aquosas de CuCl₂ + KCl e CuCl₂ + KCl + LaCl₃ com concentrações apropriadas para render 7% (em massa nominal) de cobre e razões molares para K/Cu de 1 e La/Cu de 0,5. Cada amostra foi secada em ar atmosférico a temperatura ambiente e depois a 373 K por 2 horas. Os resultados do índice de cobre foram determinados por análise de absorção atômica.

Os catalisadores foram caracterizados por análise térmica diferencial (ATD), difração de raios X (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), microscopia eletrônica de varredura com análise química pontual (MEV-EDS) e extração seletiva do sal com solventes (HNO₃ e acetona) do suporte. A metodologia empregada na avaliação catalítica e os aparatos foram os mesmos dos experimentos de Garcia & Resasco (1987). Antes de cada experimento os catalisadores foram pré tratados com uma mistura gasosa de HCl/O₂ (razão 2:1) a 300 torr e 670 K, na temperatura de reação por 30 minutos e a quantidade de catalisador usado foi de 5,5 mg. Em seguida, a mistura reacional (CH₄:HCl:O₂ = 5:2:1) foi introduzida no reator e os produtos foram analisados por

cromatografia gasosa. Para estudar os efeitos dos ciclos de aquecimento/resfriamento após intervalo de 20 minutos de reação o catalisador foi resfriado a temperatura ambiente e aquecido novamente a 670 K sob vácuo por 30 minutos antes de um segundo período de 20 minutos de reação.

Os resultados experimentais indicaram que a desativação observada não pode ser atribuída a volatilização das espécies ativas, pois as análises por absorção atômica não mostraram a perda de cobre nos catalisadores usados durante o período de reação. Para os catalisadores $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ foi observado que a principal causa de desativação após ciclos de aquecimento/resfriamento ocorre devido o processo de segregação. Os catalisadores $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$ exibiram uma melhora na atividade que foi mantida sobre os ciclos de aquecimento/resfriamento. Este efeito pode ser atribuído a ação do lantânio como um inibidor da dissociação de sais duplos K-Cu-Cl.

Mcdonald et al. (1994), pesquisaram os efeitos da pressão na oxihidrocloração do metano na presença de catalisadores a base de cobre em um reator tubular. A pressão reacional foi controlada por meio de uma válvula controladora de pressão a jusante do reator e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. O cromatógrafo foi equipamento com colunas duplas empacotada e um detector de condutividade térmica. Os gases leves (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 e CO) foram analisados com uma coluna preenchida com peneira molecular 3A e argônio como gás de arraste. Os produtos clorados e CO_2 foram analisados com uma coluna Chromosorb 102 e hélio como gás de arraste. Água e HCl foram analisados com um espectrômetro de massa provido com um fusível de sílica na entrada. A seletividade do cloreto de metila diminui quando a temperatura e pressão aumentaram e uma porcentagem alta de policlorados de metano e óxidos de carbono foram produzidos. A redução da concentração de oxigênio na entrada não teve efeitos no rendimento do cloreto de metila, embora menos CO e CO_2 foram produzidos a altas temperaturas e a redução da concentração de HCl aumentou a seletividade de CO_2 às custas dos produtos clorados.

Xueju et al. (2005), pesquisaram o uso da mistura salina $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$ suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na oxicloração do etano para investigar o efeito do lantânio na atividade catalítica, na seletividade e esclarecer a razão da desativação do catalisador após 100 horas de reação. As séries de catalisadores foram preparados com 5% de cobre, 6% de potássio e 1, 3, 5, 7 e 9 % de lantânio usando uma solução aquosa

contendo $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl e LaCl_3 para impregnar o suporte pelo método de umidade incipiente.

As amostras foram secadas a 393 K em ar ambiente por 2 horas, seguida por calcinação em uma mufla a 823 K por 4 horas. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoelétrica de raios X (EFRX), análise termogravimétrica (AT), análise térmica diferencial (ATD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades catalíticas foram testadas em um reator de leito fixo de quartzo com fluxo contínuo. Um termopar foi colocado no centro do leito do catalisador para monitorar a temperatura de reação. A mistura reacional era composta de C_2H_6 , HCl e ar ambiente (1:3:5) e uma taxa de fluxo de 36 mL/mim. O reator foi carregado com 1 g em cada experimento e o catalisador foi pré-tratado em uma mistura gasosa HCl-ar ambiente a 773 K, temperatura de reação, por 30 minutos.

Os resultados dos testes catalíticos indicaram que o catalisador com 5% de lantânio apresentou as maiores conversão de etano e seletividade do cloreto de etileno a 773 K. Além disso, baseados nos perfis de AT/ATD do catalisador com 5% de lantânio os autores admitiram que a deposição de carbono e a oxicloração do etano ocorreram em sítios diferentes e existem dois tipos de espécies de carbono, um deles era ativo, capaz de afetar as propriedades catalíticas por não ser queimado durante a reação, e o outro era inerte o qual não influenciava nas propriedades catalíticas podendo ser queimado durante a reação. Os pesquisadores apresentaram duas razões para desativação do catalisador, uma seria a deposição de carbono na superfície do catalisador e a outra a perda das espécies ativas de Cu^{+2} . Depois de 20 horas de reação não foi encontrado deposição de carbono, mas a deposição de carbono aumentou com o tempo de reação e após 100 horas alcançou 12,5%. Os catalisadores promovidos com LaCl_3 apresentou melhor dispersão do cloreto de cobre, pois evitaram a sinterização e aglomeração na superfície do catalisador.

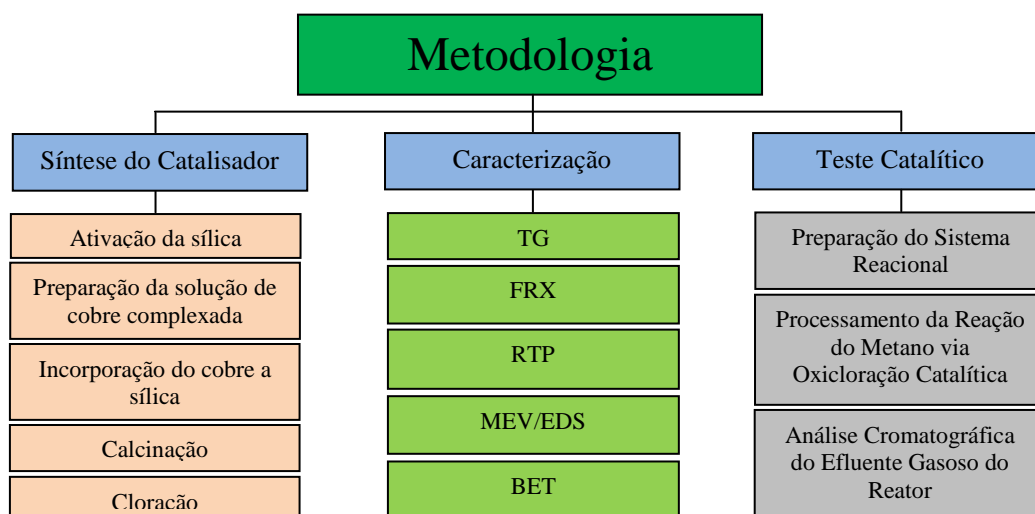
Liu et al. (2006), investigaram a influência do promotor KCl na estrutura e performance do catalisador $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxicloração. Os catalisadores foram preparados com uma solução contendo $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KCl pelo método de umidade incipiente. As amostras foram secadas a 120 °C em ar ambiente por 2 horas, seguido por calcinação em uma estufa a 550 °C por 4 horas. O índice de cobre foi de 5% e a razão molar K/Cu foi de 0, 0.5, 1, 2, 3 e 5. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia fotoelétrica de raios X (EFRX), microscopia eletrônica de transmissão

(MET), redução à temperatura programada (RTP), reflectância difusa na região do UV-Vis e teste de solubilidade com acetona. As atividades catalíticas foram testadas em um reator de leito fixo de quartzo sob pressão atmosférica. As condições reacionais foram: temperatura de reação 500 °C; massa de 1 g de catalisador (40-60 mesh); mistura reacional C₂H₆:HCl:ar ambiente (1:3:5); vazão volumétrica de 36 mL/min e tratamento do catalisador em fluxo de HCl e ar ambiente a 500 °C por 30 minutos. Os autores deduziram que o uso de KCl como promotor no catalisador CuCl₂/γ-Al₂O₃ podia estabilizar espécies de cobre e evitava a volatilização do CuCl₂ na temperatura de reação aumentando essas espécies na superfície e melhorava a dispersão dessas partículas retardando a aglomeração. Além disso, a adição de KCl favorecia a etapa de redução Cu⁺² a Cu⁺¹, pois o ponto de fusão da mistura salina CuCl₂-KCl era reduzido e a liberação de cloro do CuCl₂ facilitado. Os resultados dos testes das atividades catalíticas demonstraram que a conversão do etano e a seletividade do cloreto de etileno e cloreto de vinila aumentava com adição de KCl.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. Metodologia Experimental

A metodologia experimental foi dividida em três etapas: síntese do catalisador, caracterização (termogravimetria; fluorescência de raios X; redução à temperatura programada; microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia dispersiva de elétrons, determinação da área específica e volume de poros específico pelo Método BET) e testes catalíticos com ênfase no monitoramento da conversão do metano (vê fluxograma abaixo).



A Tabela 4.1 abaixo apresenta os reagentes empregados nas atividades experimentais:

Tabela 4.1. Reagentes usados durante os experimentos.

Composto	Fabricante	Composição	Função	Etapa
Sulfato de cobre II pentahidratado	Merck	99,5%	Fonte de Cu	A
Sílica	--	--	Suporte catalítico	A
Hidróxido de amônia	Quimibras	--	Ajuste pH	A
Nitrogênio	White Martins	99,99%	Inerte gasoso	A/C
Cloreto de hidrogênio	White Martins	99,0%	Cloração	A
Ar sintético	White Martins	O ₂ – 20% e N ₂ – 80%	Agente oxidante	A/B/C
Hidrogênio	White Martins	99,99%	Agente redutor	B/C
Hélio	White Martins	99,99%	Gás de arraste	B
Fita de carbono	--	--	Base amostra	B
Ouro	--	--	Metalização	B
Óxido de Bário	Aldrich	90,0%	Neutralização	C
Mistura gasosa	White Martins	N ₂ -92%, CH ₄ -5%, HCl-2% e O ₂ -1%	Mistura reacional	C

(A) – Síntese do catalisador; (B) – Caracterização do catalisador e (C) Teste catalítico

4.1 – Síntese do catalisador: CuCl₂/SiO₂

4.1.1 – Síntese do catalisador

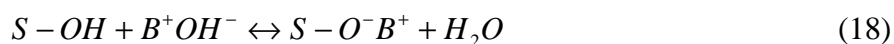
O catalisador foi preparado pelo método de troca iônica em meio básico de forma similar ao método empregado por Shimokawabe et al. (1983).

A síntese do catalisador CuCl₂/SiO₂ foi constituída pelas seguintes etapas: ativação da sílica, preparação da solução de cobre complexada, incorporação do cobre à sílica, calcinação e cloração. A sílica foi utilizada como suporte pelo fato de não apresentar interação significativa com o cloreto de cobre II (Garcia & Resasco, 1989), possibilitando, assim, adequada interpretação dos efeitos catalíticos.

Na presente pesquisa, cloreto de cobre II suportado em sílica foi escolhido como catalisador devido ao fato de apresentar boa atividade nas reações de oxicloração do metano, bem como baixa complexidade na preparação. O catalisador foi sintetizado com otimização dos experimentos até obter-se dois níveis mássicos de carga metálica, 3 e 6% de cobre, com a finalidade de verificar a influência desses teores na atividade catalítica. As amostras de catalisador foram identificadas de acordo com a porcentagem de cobre. Por exemplo, 3CuCl₂/SiO₂ e 6CuCl₂/SiO₂ para as amostras com 3 e 6% de cobre, respectivamente.

4.1.1.1 – Ativação da sílica

A etapa preliminar da síntese do catalisador teve início com a ativação da sílica. Inicialmente, foram medidas duas amostras de 5,0 g de sílica em uma balança analítica e colocadas em beakers diferentes de 250 mL, junto com 100 mL de água deionizada. Em seguida, posteriormente, foram adicionados 100 mL de solução de hidróxido de amônia (NH₄OH) 2M. Na seqüência, a solução final foi mantida em agitação por 2 h, em temperatura ambiente, com ajuste do pH entre 10-12. Por fim, a suspensão foi conservada em repouso por 12 h. A sílica em contato com uma solução alcalina de pH elevado (Brunelle, 1978) tem sua superfície carregada negativamente, sendo possível a adsorção eletrostática de um cátion, conforme o seguinte modelo de reação:



onde o termo S-OH representa um sítio de adsorção superficial, enquanto que B^+OH^- uma base.

4.1.1.2 – Preparação da solução de cobre complexada

Após ativação da sílica, o próximo passo foi à preparação do complexo sulfato de tetramincobre II. Inicialmente, foram preparadas duas soluções do sal precursor, sulfato de cobre II pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), com diferentes conteúdos metálicos de cobre, 3 e 6%, respectivamente, com cargas equivalentes de 5,0 g de suporte (sílica), e adicionadas em beckers distintos de 250 mL com 100 mL de água deionizada, seguida da adição de 100 mL de solução de hidróxido de amônia (NH_4OH) 2M. Nesse momento, com o pH levemente ácido, formou-se um precipitado de coloração azul clara.

Depois, a suspensão resultante foi mantida em agitação por 2 h, em temperatura ambiente, adicionando-se hidróxido de amônia a fim de ajustar o pH entre 10 e 12, formando, assim, o complexo sulfato de tetramincobre II, de coloração azul intensa. Por fim, a solução resultante foi mantida em repouso por 12 h.

4.1.1.3 – Incorporação do cobre à sílica

Nesta terceira etapa, ocorreu à incorporação do cobre à sílica pelo método de precipitação via troca iônica em meio básico. As duas suspensões do suporte foram misturadas com as duas soluções do complexo em beckers distintos de 500 mL e misturados sob agitação durante 1 h, em temperatura ambiente, com monitoramento do pH entre 10 e 12. Posteriormente, em um total de três repetições, as soluções finais foram filtradas a vácuo e lavadas com água deionizada durante 20 minutos. Finalmente, a torta filtrada foi conduzida à estufa para secagem, numa temperatura a 393 K, por 12 h. A etapa de lavagem é requerida para eliminar possíveis impurezas no catalisador (Perego & Villa, 1997), como íons sulfato presentes no precursor.

4.1.1.4 – Calcinação

Após incorporação do cobre à sílica, as amostras de catalisadores com diferentes conteúdos de cobre foram calcinadas à temperatura de 773 K por 3 h em atmosfera dinâmica de ar sintético em reator de leito fixo. Inicialmente as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 773 K, a uma taxa de aquecimento de 10

K/min sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético. A calcinação teve o objetivo de obter o óxido de cobre (CuO) suportado na sílica. A Figura 4.1 mostra o reator de leito fixo usado na calcinação, bem como a amostra calcinada com, coloração esverdeada.



a) Reator de leito fixo



b) Amostra calcinada

Figura 4.1. a) reator de leito fixo usado na calcinação e b) amostra calcinada.

4.1.1.5 – Cloração

Logo após a calcinação, as amostras foram cloradas e aquecidas desde à temperatura ambiente até a temperatura de 323 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min sob fluxo de nitrogênio de 25 mL/min, durante 10 minutos em reator de leito fixo. Em seguida, o N₂ foi trocado pelo cloreto de hidrogênio, mantendo-se as condições de vazão e temperatura. Nesta etapa da síntese, deve-se ressaltar que o cloreto de hidrogênio é uma substância tóxica a pressão e temperatura ambiente e alguns cuidados especiais foram adotados, tais como: verificação de vazamento nas tubulações com fluido adequado, utilização de um sistema de exaustão, uso de máscara facial de respiração autônoma e área de saída de emergência. A Figura 4.2 mostra o catalisador de cloreto de cobre II suportado em sílica.



Figura 4.2. Catalisador de cloreto de cobre II suportado em sílica.

4.2 – Caracterização do catalisador

4.2.1 – Equipamentos

Para a caracterização das amostras de catalisador, foram utilizados os seguintes equipamentos existentes no Laboratório de Materiais do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis : analisador térmico, modelo TGA-50 da marca Shimadzu (análise de termogravimetria), EDX-7000 da marca Shimadzu (análise de fluorescência) e microscópio eletrônico de varredura equipado com micro-análise por espectroscopia dispersiva de elétrons, modelo SS-550 da marca Shimadzu. O equipamento AutoChem II 2920 da marca Micromeritics (análise de RTP) existente no Laboratório de Processamento do Gás do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis, e, finalmente, o Equipamento Nova, Série 2000 da Quantachrome (determinação da área específica e volume de poros específico), do Laboratório de Caracterização Química da UFRN.

4.2.2 – Caracterização

A caracterização do catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ foi realizada empregando as seguintes técnicas: termogravimetria (TG), fluorescência de raios X (FRX), redução à temperatura programada (RTP), microscopia eletrônica de varredura equipado com espectroscopia dispersiva de elétrons (MEV-EDS) e determinação da área específica e volume de poros específico pelo Método BET.

4.2.2.1 – Termogravimetria (TG)

A fim de determinar as melhores condições de decomposição do complexo sulfato de tetramincobre II para obtenção do óxido de cobre (CuO) e o comportamento do catalisador nas condições reacionais de temperatura, foram realizadas análises termogravimétricas. Duas amostras de aproximadamente 12 mg calcinadas e não calcinadas, ambas com carga metálica de 3 e 6% de cobre, foram submetidas à análise dinâmica, com uma programação de temperatura desde a temperatura ambiente até 1273 K, sob fluxo de ar sintético de 30 mL/min, com uma razão de aquecimento de 10 K/min.

4.2.2.2 – Fluorescência de raios X (FRX)

Com intuito de analisar as composições químicas do catalisador preparado com carga metálica de 3 e 6% de cobre, amostras foram submetidas a fluorescência de raios X (FRX). A preparação das amostras do catalisador consistiu em prensá-las, transformando as mesmas em pastilhas. Após este procedimento, as pastilhas foram introduzidas no equipamento e submetidas aos raios X provenientes da fonte de excitação numa atmosfera de vácuo, e os espectros de FRX foram registrados.

4.2.2.3 – Redução à temperatura programada (RTP)

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram obtidas em aparelhagem convencional com a finalidade de verificar o comportamento das amostras calcinadas durante a redução. Nas análises, cerca de 100 mg das amostras foram introduzidas em reator de quartzo em forma de “U”, alimentado com uma mistura gasosa redutora (10% H₂ – 90 % N₂) a uma taxa de fluxo de 30 mL/min. Foi programada uma taxa de aquecimento de 10 K/min, desde a temperatura ambiente até 1273 K.

4.2.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura equipada com espectroscopia dispersiva de elétrons (MEV/EDS).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador tiveram como finalidade caracterizar sua morfologia. Também foram realizadas análises da composição química com a intenção de identificar o cobre nas amostras através da espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS) acoplado ao MEV. O EDS quando acoplado ao MEV, possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa de acordo com Duarte et al. (2003). Inicialmente, as amostras foram colocadas numa fita de carbono e em seguida foi efetuada a deposição de ouro, sobre a superfície da amostra durante 3 minutos com intuito de metalizar a amostra para visualização da imagem, Por fim, fez-se vácuo na câmara do MEV e a emissão de feixe de elétrons foi incidida nas amostras.

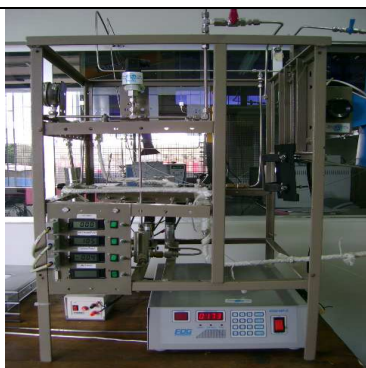
4.2.2.5 – Método BET

As análises para determinação da área específica e volume de poro específico foram obtidas pelo Método BET. Foram analisadas amostras de catalisadores com diferentes cargas metálicas de cobre (3 e 6%) e a sílica. Inicialmente, as amostras a serem examinadas foram previamente tratadas a 473 K, sob vácuo, por 2 h, para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

4.3 – Testes catalíticos

4.3.1 – Equipamentos

No teste catalítico reacional, foi utilizada uma planta de oxicloração, em escala de laboratório, instalada no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER, adquirida através de um projeto aprovado no Departamento de Engenharia Química da UFRN, no edital 01/2001, com financiamento do CNPQ/CTPETRO. A planta consta dos seguintes equipamentos e acessórios: reator de leito fixo, controladores de fluxo mássicos – Alborg, medidor de vazão, termopar tipo S, forno resistivo bipartido vertical, controlador eletrônico de temperatura – modelo EDG10P-S da EDG Equipamentos, válvulas de retenção, manual e de esfera com três vias, manômetro, microcomputador com placa de interface, cromatógrafo gasoso, filtro duplo em acrílico (*trap*) e tubulações de aço inox de 1/4". Os testes catalíticos foram feitos no reator de leito fixo, construído em *hastelloy*, com diâmetro interno de 17,0 mm e altura de 150,5 mm. O dispositivo experimental e o esquema do sistema catalítico são vistos nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.



a) Fotografia da planta



b) Forno vertical bipartido.

Figura 4.3. Vista geral do dispositivo reacional.

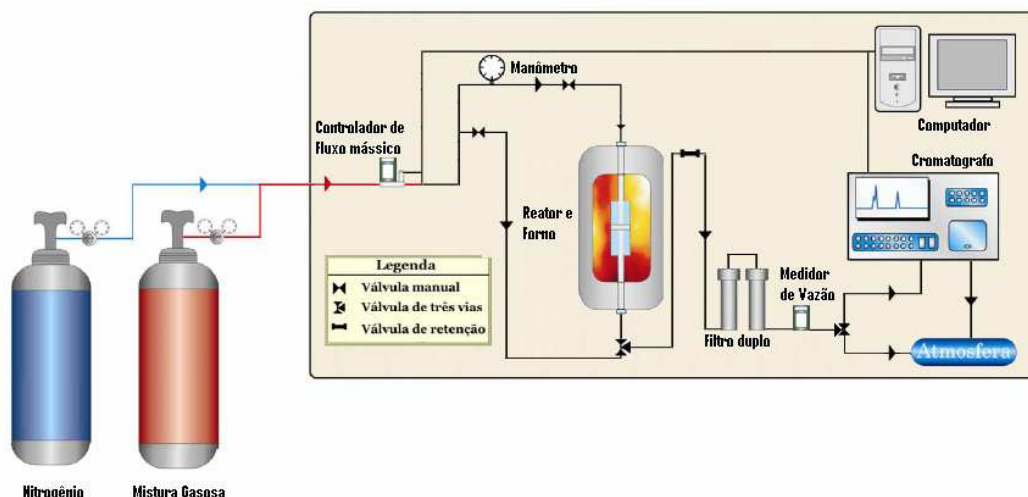


Figura 4.4. Esquema do sistema catalítico reacional.

4.3.2 – Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi dividida em três etapas: preparação do sistema reacional, processamento da reação do metano via oxidação catalítica e análise cromatográfica do efluente gasoso do reator. Os testes catalíticos das amostras $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ com carga metálica 3 e 6% de cobre foram executados em um sistema de leito fixo diferencial, de 0,70 cm de altura, a pressão de 1,1 bar e vazão da mistura gasosa de 20 mL/min. Com intuito de minimizar os efeitos corrosivos provocado pelo cloreto de hidrogênio ao sistema de análises e às tubulações, foi usada uma mistura gasosa reacional de metano, cloreto de hidrogênio e oxigênio diluídos em nitrogênio, preparada pela Empresa White Martins através do método gravimétrico, ao invés de cilindros comerciais de gases reagentes individuais. A proporção dos reagentes gasosos ($\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2$) na mistura gasosa reacional empregada (ver Tabela 4.2), foi determinado conforme experimentos de Garcia & Resasco (1987).

Tabela 4.2. Composição da mistura gasosa usada nos testes catalíticos.

Componente	Método de verificação	Composição	Incerteza de medição
Nitrogênio	Gravimétrico	91,930 % mol/mol	+/- 0,21%
Metano	Gravimétrico	5,039 % mol/mol	+/- 0,35%
Cloreto de hidrogênio	Gravimétrico	2,030 % mol/mol	+/- 0,35%
Oxigênio	Gravimétrico	1,005 % mol/mol	+/- 0,60%

Os experimentos catalíticos foram avaliados nas temperaturas de 673 e 773 K, medidos por um termopar colocado próximo ao leito catalítico e conectado a um controlador eletrônico de temperatura. A massa de catalisador empregada foi de aproximadamente 210 mg. A vazão da mistura reacional foi controlada por um controlador de fluxo mássico na entrada do reator e na saída a vazão foi determinada por um medidor de vazão. Cada experimento teve duração de aproximadamente 270 minutos (sendo 45 minutos de aquecimento, 180 minutos à temperatura constante e 45 minutos de resfriamento).

O efluente gasoso do reator foi analisado por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso modelo Trace GC Ultra da marca Thermo Electrom Corporation pertencente ao Laboratório de Processamento de Gás Natural do CTGAS-ER. A princípio, os testes catalíticos tinham o objetivo de avaliar a conversão e a taxa de reação do metano, bem como a formação dos metanos clorados, principalmente o clorometano. Porém, no presente trabalho, apenas foi possível avaliar a conversão e a taxa de reação do metano. No total, foram realizados quatro experimentos, variando apenas a carga metálica de cobre do catalisador e a temperatura de reação. As demais condições (pressão e vazão) foram mantidas constantes.

4.3.2.1 – Preparação do sistema reacional

A preparação do sistema reacional teve início com a limpeza do reator de leito fixo com água destilada e ciclohexano. Em seguida, o reator foi colocado na estufa para secar a 393 K por 30 minutos, a fim de eliminar traços de líquidos em seu interior. Após secagem, foi iniciado o preenchimento do leito do reator com cerca de 210 mg de catalisador. Nas extremidades do leito, foram colocadas lãs de vidro para evitar arraste do catalisador promovido pelo fluxo da mistura gasosa. Na base do reator, foi adaptado um distribuidor de gás, construído em material porcelana (ver Figura 4.5).

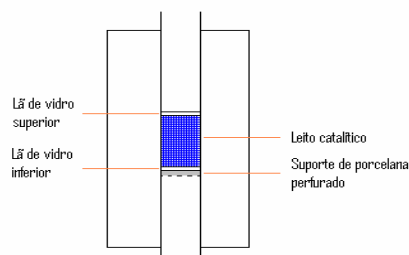


Figura 4.5. Esquema do distribuidor de gás e do leito catalítico.

A alimentação da mistura gasosa (ou do gás inerte N₂) ao reator foi feita utilizando cilindros comerciais, cuja pressão foi controlada por um regulador de pressão. Na saída do reator, foi conectado um filtro duplo de acrílico, preenchido com hidróxido de bário e esfera de polietileno (diminuir a perda de carga) com objetivo de reter os íons cloreto não reagidos. Esse *trap* (armadilha) foi semelhante ao utilizado nos experimentos de Reddy et al. (2008). Válvulas manuais e válvulas esfera com três vias foram inseridas na saída e entrada do reator, respectivamente, com a finalidade de inserir um *by-pass* ao sistema reacional. Após o filtro, uma válvula esfera de três vias foi conectada possibilitando uma via para o *vent* e outra para análise cromatográfica. A montante do filtro foi colocada uma válvula de retenção para evitar contrafluxo de gás. O fluxo de gás direcionado ao cromatógrafo foi controlado por um medidor de vazão.

4.3.2.2 – Processamento da reação do metano via oxicloração catalítica

Após preparação do sistema reacional, foi dado início à reação de oxicloração catalítica do metano. Inicialmente, foram executados testes de estanqueidade, pressurizando-se o sistema reacional a 5 bar com nitrogênio, a fim de verificar possíveis vazamentos no reator já carregado com catalisador. Como pode ser visto na Figura 4.4, o reator possui um *by-pass*, que permite que os gases passem diretamente sem entrar em contato com o catalisador, permitindo o ajuste das vazões e estabilização da unidade. Logo após, foi iniciada a purga do reator com um gás inerte (N₂), com vazão de 20 mL/min durante 30 minutos.

Após purga e a estabilização do reator, o nitrogênio foi substituído pela mistura reacional, mantendo-se as mesmas condições, bem como a válvula na posição de *by-pass* (sem passar pelo leito catalítico). Na continuidade, o aquecimento do reator foi programado pelo controlador eletrônico de temperatura, com taxa de aquecimento de 10 K/min e patamar de 180 minutos, variando a temperatura desde a ambiente (300 K) até temperatura reacional (673 ou 773 K), seguindo-se a alimentação da mistura reacional ao reator. Por fim, ao término do patamar de reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente sob o fluxo de nitrogênio e preparado para execução dos demais experimentos. Os procedimentos acima foram repetidos para ambas as amostras novas de catalisador 6CuCl₂/SiO₂ e 3CuCl₂/SiO₂ nas temperaturas de 673 e 773 K.

Foram levados em consideração nos testes catalíticos os seguintes aspectos: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível. As condições dos testes catalíticos estão apresentadas na Tabela 4.3, para uma massa de catalisador de 210 mg.

Tabela 4.3. Condições dos testes catalíticos.

Experimento	Teor (%) de cobre no catalisador	Temperatura (K)
I	3	673
II	3	773
III	6	673
IV	6	773

4.3.2.3 – Análise cromatográfica do efluente gasoso do reator

A avaliação da conversão do metano foi executada por meio de análise cromatográfica gasosa (CG) *on line*. Para evitar danos ao detector do cromatógrafo, foram colocadas armadilhas (trap) constituídas por um filtro duplo de acrílico com óxido de bário e esferas de polietileno, para reter os íons cloreto contidos na fase gasosa de saída do reator. No início do aquecimento do reator de cada experimento as análises cromatográficas foram realizadas em intervalos de tempo consecutivos de 15 minutos e a primeira análise ($t=0$ min) foi considerada como branco. A Figura 4.6 mostra a sala de análise e o trap de retenção de íons cloreto.



a) Sala de análises no CTGAS-ER.



b) Trap de retenção de íons cloreto.

Figura 4.6. Sala de análise e trap de retenção de íons cloreto.

O sistema analítico do cromatógrafo empregado era constituído por três detectores (um detector de ionização de chama - DIC e dois detector de condutividade térmica -DCT) e três colunas de separação (ver especificações na Tabela 4.4). O efluente gasoso foi enviado ao cromatógrafo com uma vazão de 5 mL/min. Durante 1 min, o efluente passa através do *loop* em direção ao *vent*, sendo na seqüência, injetado, *on-line*, utilizando-se uma válvula de dez vias, sob pressão constante. Os constituintes presentes na mistura gasosa são adsorvidos nas colunas de separação de acordo com suas afinidades. Por fim, o metano é identificado no detector e a quantificação é realizada através da comparação do tempo de retenção do pico com o tempo de retenção do padrão comercial desse gás.

Tabela 4.4. Especificações das colunas de separação usadas nas análises.

Coluna	Dimensões	Afinidades
OV 101 30%	4,5 x 1/8"	Hidrocarbonetos C ₃₊
Porapak N	3,0 x 1/8"	C ₂ e CO ₂
Peneira Molecular 13X	2,0 x 1/8"	O ₂ , N ₂ , CH ₄ e CO

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e Discussões

5.1 – Caracterizações do catalisador

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que a decomposição do complexo sulfato de tetramincobre II das amostras com carga metálica de 3 e 6% de cobre ocorreu em duas regiões bem distintas.

Na amostra com 3% de cobre, Figura 5.1, a primeira região, de 298 a 450 K, aproximadamente, há uma variação de massa que pode ser atribuída à água adsorvida no material, enquanto que, na segunda região, acima de 450 K aproximadamente, a perda de massa pode, provavelmente, ser atribuída ao rompimento das ligações do complexo sulfato de tetramincobre II adsorvido ao suporte, bem como a liberação de amônia também adsorvida ao suporte. Observa-se também que houve uma perda de massa de 3% e 2% na primeira e segunda região, respectivamente.

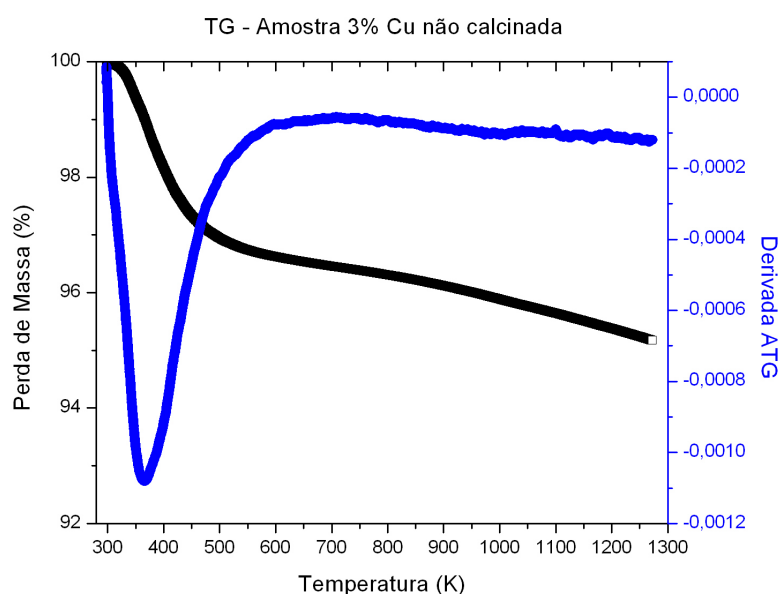


Figura 5.1. Análise termogravimétrica da amostra não calcinada com 3% de cobre.

Já na amostra com 6% de cobre, Figura 5.2, a primeira região, de 298 a 400 K, aproximadamente, ocorreu variação de massa que também pode ser atribuída à água adsorvida no material, enquanto que, na segunda região, acima de 400 K, aproximadamente, a perda de massa pode, provavelmente, ser atribuída à quebra das

ligações do complexo sulfato de tetramincobre II, como também a liberação de amônia adsorvida a sílica. Observa-se, perda de massa maior em relação à amostra de 3% de cobre, na primeira e segunda região cujos valores são em torno de 3% e 5%, respectivamente.

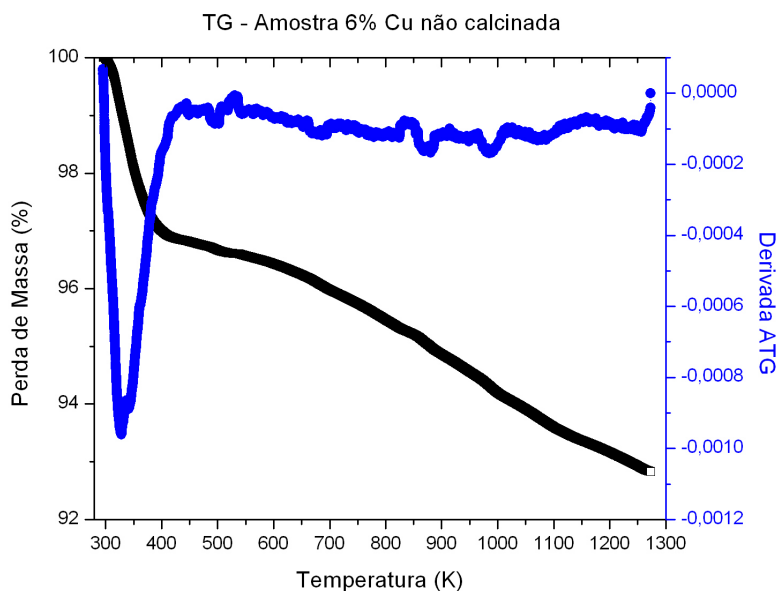


Figura 5.2. Análise termogravimétrica da amostra não calcinada com 6% de cobre.

Os resultados obtidos das análises termogravimétricas indicaram que a perda de massa do óxido de cobre suportado na sílica das amostras com teor de cobre 3 e 6% ocorreu em duas faixas de temperatura bem diferentes. Na amostra com 3% de cobre, Figura 5.3, a primeira região, de 298 a 375 K, aproximadamente, houve uma variação de massa que pode ser atribuída à água adsorvida no material, enquanto que, na segunda região, acima de 375 K, aproximadamente, a perda de massa pode, provavelmente, ser atribuída ao rompimento das ligações do óxido de cobre adsorvido a sílica. Observa-se que houve uma perda de massa de 2,5% e 4,5% na primeira e segunda região, respectivamente. Já na amostra com 6% de cobre os resultados foram similares aos resultados da amostra com 3%.

Observa-se em todas as análises das amostras calcinadas e não calcinadas que a perda de massa na segunda região foi gradativa e a perda de massa total não ultrapassou 7%, indicando que as amostras são termicamente estáveis até a temperatura de 1300 K.

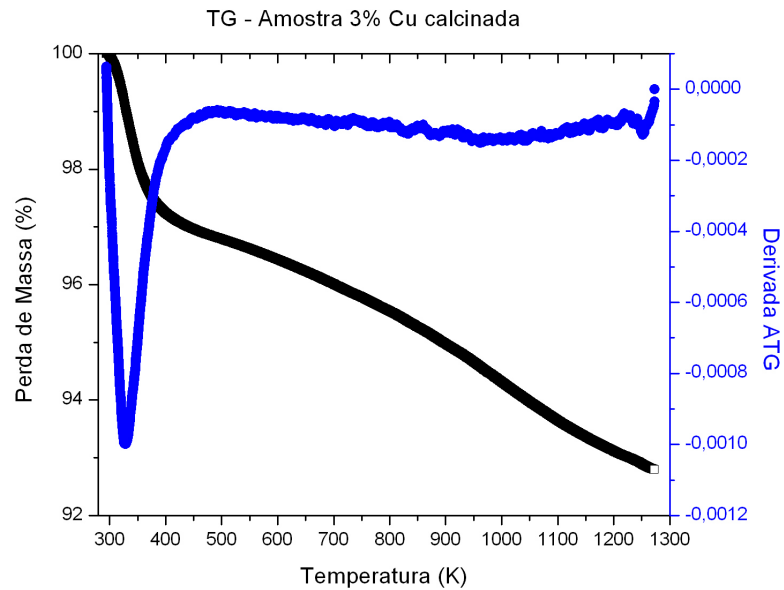


Figura 5.3. Análise termogravimétrica da amostra calcinada com 3% de cobre.

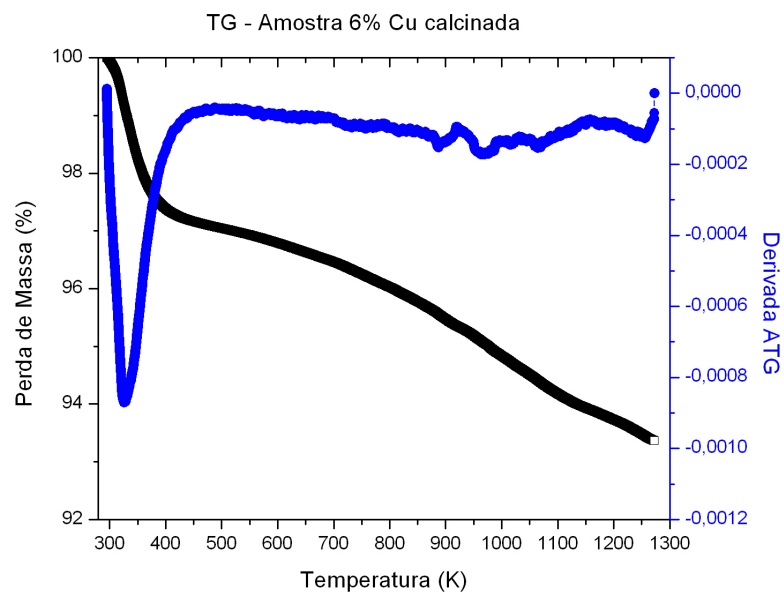


Figura 5.4. Análise termogravimétrica da amostra calcinada com 6% de cobre.

O método de impregnação, por troca iônica em meio básico, do metal no suporte das amostras com cargas metálicas de 3 e 6% de cobre foi eficiente segundo os resultados mostrados na Tabela 5.1, obtida a partir das análises por Florescência de Raios X (FRX). Nas amostras sintetizadas, a porcentagem de impureza máxima foi de 0,40%, evidenciando eficiência na etapa de lavagem durante a preparação. O erro

experimental obtido após otimização do processo de síntese foi de 2,67% para a amostra com carga metálica de 3%, e de 1,83% para a amostra com carga metálica de 6%, mostrando que o processo de impregnação do cobre na sílica pode ser utilizado na preparação de catalisadores para oxidação catalítica do metano.

Tabela 5.1. Análises de FRX das amostras com 3 e 6% de cobre.

Elemento	Cu (%)	Si (%)	O (%)	Cl (%)	Impurezas (%)
3CuCl ₂ /SiO ₂	3,08	43,24	50,31	2,97	0,40
6CuCl ₂ /SiO ₂	5,89	43,39	47,87	5,46	0,39

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 mostram as imagens, obtidas por MEV, do suporte (sílica) e das amostras do catalisador: 3CuCl₂/SiO₂ e 6CuCl₂/SiO₂, respectivamente. As fotografias obtidas por MEV nos experimentos de Zhang et al. (2009) para o CuCl₂/SiO₂ foram similares as obtidas neste trabalho. Essas imagens mostraram que as partículas são amorfas, como já era esperado, e que o suporte, após impregnação do cobre e cloração, não apresentou mudanças morfológicas nas condições analisadas por MEV. Além disso, não foi possível identificar e diferenciar partículas de cobre ou de outros elementos ou até mesmo inferir sobre a dispersão metálica.

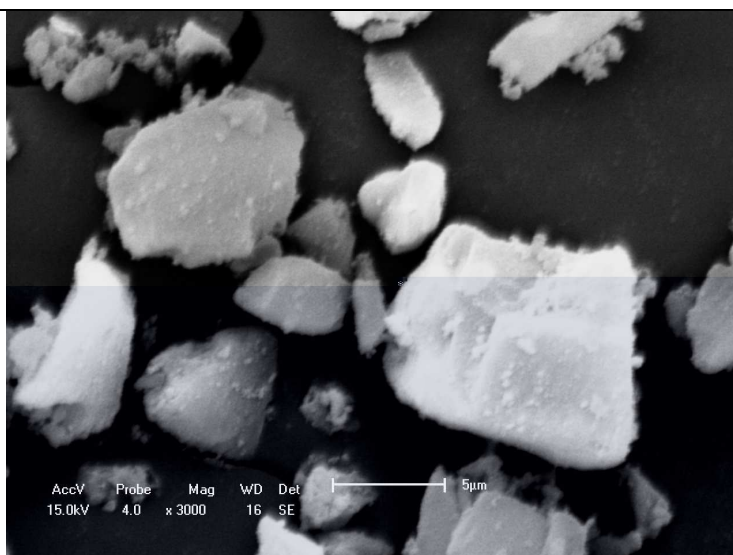


Figura 5.5. MEV do suporte (sílica).

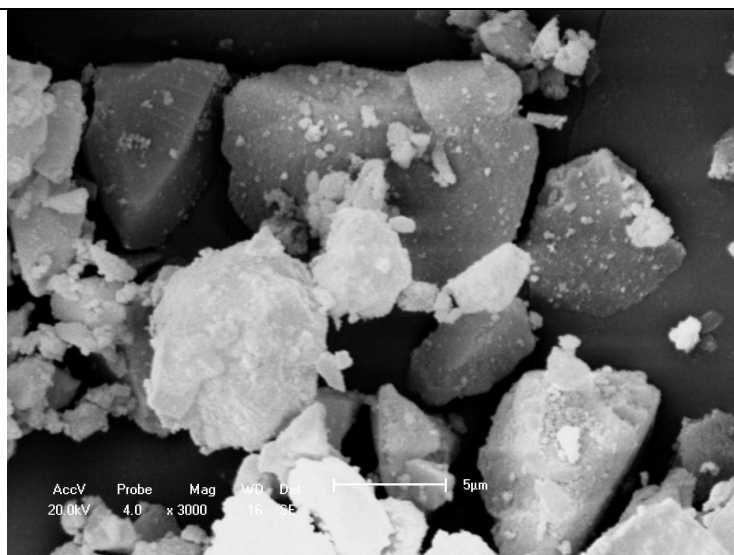


Figura 5.6. MEV do catalisador 3CuCl₂/SiO₂.

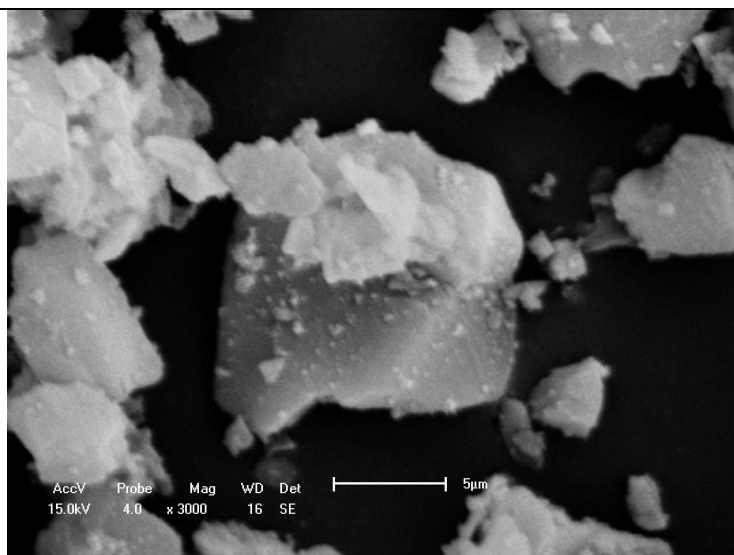


Figura 5.7. MEV do catalisador 6CuCl₂/SiO₂.

A partir dos resultados da análise química pontual das amostras do catalisador 3CuCl₂/SiO₂ e 6CuCl₂/SiO₂ por EDS acoplado ao MEV, aparentemente foi observado que o cobre estava distribuído nas amostras de acordo com as Figuras 5.8 e 5.9. A análise química pontual confirma os resultados das análises da composição química por fluorescência de raios X (FRX).

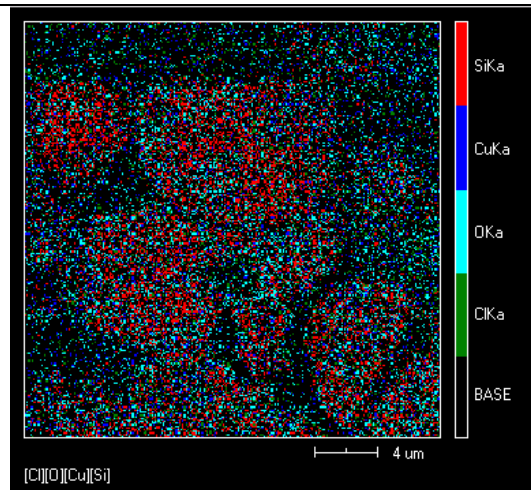


Figura 5.8. Análise química pontual do catalisador 3CuCl₂/SiO₂ obtida por MEV-EDS.

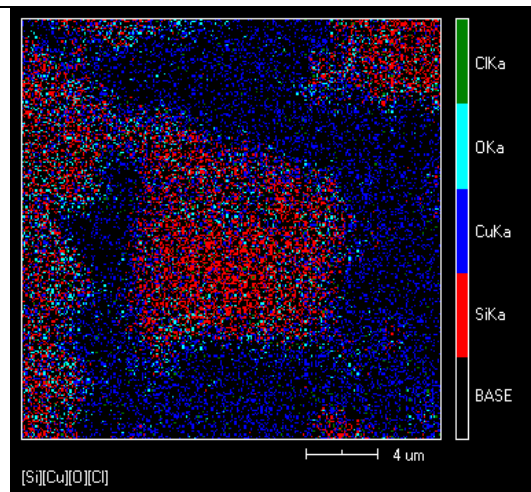


Figura 5.9. Análise química pontual do catalisador 6CuCl₂/SiO₂ obtida por MEV-EDS.

A Tabela 5.2 mostra os resultados das análises da área específica e de volume de poro específico pelo método BET, para o suporte e para as amostras do catalisador com cargas metálicas 3 e 6% de cobre. Pode ser observado que a área específica das amostras de catalisador foram menores que a área do suporte, reduzindo-se à medida que o teor de cobre foi aumentado. Assim sendo, podemos dizer que, provavelmente, o método de impregnação usado provocou um leve certo bloqueio dos poros do suporte. De acordo com Guerreiro et al. (1997), isto pode ser devido a um longo tempo de contato com a solução de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ em pH alto usado para realizar a troca iônica. O volume específico de poros das amostras com 3 e 6% de cobre foi o mesmo, porém em

relação ao volume específico do suporte foi reduzido 8%, sendo mais uma evidência para a possibilidade dos poros terem sido bloqueados.

Tabela 5.2. Área específica e volume de poro específico do suporte e do catalisador.

Material	Área específica (m ² /g)	Volume de poro específico (cm ³ /g cat.)
Sílica	179	0,26
3CuCl ₂	175	0,24
6CuCl ₂	166	0,24

A Figura 5.10 mostra os perfis de RTP das amostras de CuO/SiO₂ com porcentagens de cobre de 3 e 6%, respectivamente. Os gráficos permitem confirmar a formação do óxido de cobre durante o processo de calcinação a 773 K por 3 horas. Observam-se picos de redução a 471,5 e 485,5 K para amostra com 3% e 6% de cobre, respectivamente.

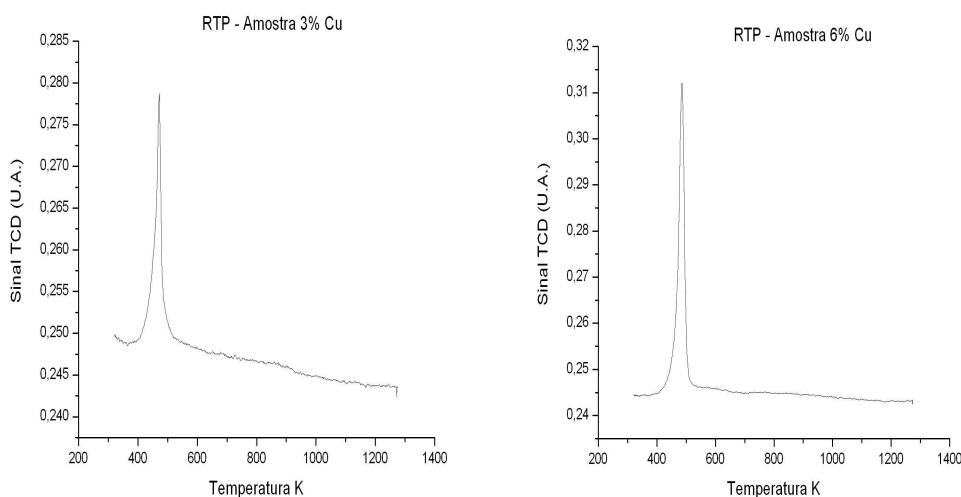


Figura 5.10. Perfis RTP das amostras CuO/SiO₂ com 3% e 6% de cobre.

Pode ser constatado que a temperatura de formação do pico de redução da amostra com 6% de cobre foi maior quando comparada com a amostra de 3%, isto se deve ao aumento das interações dos átomos de cobre provocado pelo aumento da densidade dos sítios catalíticos, além das interações metal/suporte que são de intensidades bem menores.

Os resultados também indicam que os perfis de RTP das amostras de CuO/SiO₂ apresentaram apenas um pico de redução. A presença apenas de um pico na redução

sugere que as espécies Cu^{+2} tinham sido reduzidas em uma única etapa até a espécie Cu^0 . Por outro lado, os resultados obtidos nas análises de RTP obtidos por Shimokawabe et al. (1983), com índice de cobre inferior a 10,4%, apresentou um perfil de redução com dois picos de redução, sugerindo que as espécies Cu^{+2} tinham sido reduzidas por etapa até a espécie Cu^0 , ou seja, Cu^{+2} a Cu^{+1} e depois Cu^{+1} a Cu^0 . Já com amostra acima de 10,4% de cobre o perfil de redução apresentou apenas um pico.

5.2 – Testes catalíticos

5.2.1 – Influência do teor de cobre e da temperatura

A Tabela 5.3 mostra as conversões e taxa de reação do metano sobre as amostras de catalisador com cargas metálicas de 3 e 6% de cobre à temperatura de 673 e 773 K. A taxa de reação foi calculada com base na equação 19 abaixo, apresentada por Focler (2006), para reatores diferenciais.

$$-r_A = \frac{v_o C_{Ao} - v C_{Ae}}{W} \quad (19)$$

onde: $-r_A$ é a taxa de reação do componente A; v_o é a vazão volumétrica na entrada; v é a vazão volumétrica na saída; C_{Ao} é a concentração inicial do componente A; C_{Ae} é a concentração final do componente A e W é a massa de catalisador.

Tabela 5.3. Conversão e taxa de reação do metano.

Catalisador	Conversão (%)	Temperatura de reação (K)	Taxa de Reação ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
3CuCl ₂	9,8	673	$1,10 \times 10^{-7}$
6CuCl ₂	16,3	673	$1,90 \times 10^{-7}$
3CuCl ₂	3,8	773	$4,70 \times 10^{-8}$
6CuCl ₂	5,0	773	$6,29 \times 10^{-8}$

A conversão do metano obtida com o catalisador 3CuCl₂/SiO₂ a temperatura de 673 K, alcançou inicialmente 9,8%, decaindo com o tempo e após 135 minutos de reação a conversão foi reduzida a praticamente zero, indicando um provável envenenamento dos sítios ativos do material catalítico. Já o catalisador 6CuCl₂/SiO₂, na mesma temperatura, obteve conversão de metano nos primeiros instantes de 16,3%, mas até o término da reação a conversão (180 minutos) foi reduzida para 12,7%, indicando que o aumento do teor de cobre parece minimizar a perda de atividade do catalisador,

mantendo-o praticamente estável durante a reação. Quando as amostras de catalisador foram testadas a temperatura de 773 K a conversão de metano para as amostras com 3 e 6% de cobre obtiveram valores semelhantes, porém com o aumento do teor de cobre a conversão manteve-se mais estável, pois a amostra $6\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ alcançou inicialmente conversão de metano de 5,0% e ao longo da reação manteve-se em 3,2%, ao passo que a amostra $3\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ obteve conversão de 3,8% mas, após 105 minutos foi reduzida praticamente a zero. Pode ser observado também que a velocidade de reação foi maior à medida que foi aumentado o teor de cobre no catalisador.

Comparando os resultados dos experimentos nas temperaturas de 673 e 773 K, observa-se que, independentemente do teor de cobre impregnado, a conversão e a taxa de reação do metano foi reduzida à medida que a temperatura do meio reacional foi aumentada. Este resultado indica talvez uma evidência de sinterização do catalisador em temperaturas elevadas. De acordo com Garcia & Resasco (1987), o aumento da temperatura de reação na oxicloração catalítica causa o aumento na volatilidade do CuCl_2 , provocando a perda de atividade do catalisador. Esta explicação pode ser também uma alternativa do motivo mais provável da menor conversão do metano com o aumento da temperatura de reação.

Podemos afirmar que a carga metálica de cobre e a temperatura reacional causaram influência na atividade catalítica, pois a amostra de catalisador $6\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ obteve melhor conversão de metano em relação a amostra $3\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ na temperatura de reação de 673 K. Portanto, no presente trabalho, fatores como a volatilidade do CuCl_2 , o tamanho pequeno do leito catalítico promovendo baixo tempo de residência dos constituintes da reação, prováveis formações de canais preferenciais no leito catalítico (reduzindo a interação entre o leito e os gases reagentes) e a própria desativação do catalisador podem ter contribuído para obtenção das baixas conversões do metano no processo de oxicloração estudado.

5.2.2 – Dificuldades encontradas nos experimentos e sugestões

Durante os experimentos, as principais dificuldades encontradas foram:

a) adaptação do cromatógrafo para análises dos produtos da reação de oxicloração catalítica, especialmente os produtos clorados. Recomenda-se utilizar um cromatógrafo com detector específico para analisar compostos clorados. O Centro de

Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER) está adquirindo um cromatógrafo específico para substâncias corrosivas da marca Thermo Scientific.

b) possível formação de canais preferenciais, provocado provavelmente, pela falta de uniformidade da forma de empacotamento do reator. Sugere-se injetar o material sólido catalítico diretamente no leito empregando aplicadores de materiais sólidos;

c) baixo contato entre o gás e o empacotamento, ocasionado pelo pequeno comprimento do leito. Recomenda-se utilizar um reator de leito fixo que comporte maior massa de catalisador e que contenha uma câmara reacional com maior zona de isothermicidade, o que permitiria aumentar a massa de catalisador e conseqüentemente o tempo de residência do gás através do leito;

d) orifícios irregulares do distribuidor de gás confeccionado em porcelana. Recomenda-se padronizar os orifícios do distribuidor de gás.

6.CONCLUSÕES

6. Conclusões

A partir dos resultados da caracterização, pode-se afirmar que o método de impregnação via troca iônica em meio básico, aplicado na síntese do catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ com variação do índice de cobre para fins de aplicação em processos de oxicloração do metano, mostrou-se satisfatório, uma vez comprovada pelas análises a presença de cobre na estrutura do material sintetizado. Pôde-se constatar que o aumento do teor de cobre conduz a uma redução da área específica do catalisador, bem como a redução da perda de atividade em longos tempos de reação. Os erros experimentais relativos aos valores nominais do metal foram inferiores a 3%. A amostra de catalisador $6\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ obteve melhor conversão de metano (16,3%) em relação a amostra $3\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ na temperatura de reação de 673 K.

De acordo com os resultados obtidos dos testes catalíticos, conclui-se que o teor de cobre impregnado, bem como a temperatura de reação, apresenta influência na conversão e taxa de reação do metano.

6.1 – Sugestões, comentários e perspectivas para trabalhos futuros

Observa-se, portanto, a necessidade, em outros trabalhos de:

- a) sintetizar o catalisador utilizando outras metodologias encontradas na literatura;
- b) realizar um ensaio de conversão do metano apenas com o suporte catalítico;
- c) explorar o catalisador utilizado ($\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$), aumentando o percentual de cobre no suporte (> que 6%), bem como, adicionando ao mesmo promotores que venham a minimizar o processo de envenenamento provocado pela presença de íons cloretos nos sítios catalíticos, levando a desativação do catalisador, ou mesmo, evitar uma possível volatilização do CuCl_2 para a fase gasosa;
- d) testar outros tipos de suporte;
- e) sintetizar outro tipo de catalisador com o potássio impregnado;
- f) avaliar a atividade do catalisador em outros valores de temperatura inferior a 673 K;

- g) viabilizar e avaliar a concentração dos produtos de conversão da reação de oxicloração, especialmente o clorometano;
- h) favorecer um aumento da conversão de metano, promovendo um maior tempo de residência da fase reacional no leito, com o aumento da câmara do reator e da massa de catalisador, desde que não venha proporcionar perda de carga através do leito;
- i) desenvolver um modelo cinético da reação de oxicloração do metano e obter o perfil de concentração, uma vez tendo avaliado a composição de todos os constituintes gasosos ao longo do leito catalítico, desde que o equipamento permita;
- j) desenvolver o processo de oxicloração catalítica com outros constituintes do gás natural (etano e propano);
- k) estudar o processo de regeneração do catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$;
- l) caracterizar o catalisador após seu uso no processo reacional.

7.REFERÊNCIAS

7. Referências

AGLUTIN, A. G.; BAKSHI, Y. M.; GELBSHTEIN, A. I. Kinetics of reaction of oxidational chlorination of methane with its catalysis by system $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ -carrier. *Kinetics and Catalysis*, v. 17, n. 3, p. 581-587, 1976.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do gás natural, dezembro/2009.

BORGES, F. L.; JORDÃO, E. Caracterização físico-química de catalisadores à base de Pt. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6, 2005, Campinas. Trabalhos Técnicos...Rio de Janeiro: ABEQ, 2005, p. 1-5.

BRUNELLE, J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure and Applied Chemistry*, v. 50, n. 9/10, p. 1211-1229, 1978.

CENTI, G., PERATHONER, S. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 132, p.179-259, 1995.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em geociências*, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Massachusetts: Pearson Education, Inc. 2006.

FONTANA, C. M. & GLORIN, E. Manufacture of halogenated hydrocarbons. US n. DI 2,575,167. 13 nov. 1951.

FONTANA, C. M. *et al.* Chlorination of methane with copper chloride melts – ternary system cuprous chloride cupric potassium chloride and its equilibrium chlorine pressures. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 44, n. 2, p. 373, 1952.

FORTINI, E. M. *et al.* Stabilization of the active phase by interaction with the support in CuCl₂ oxychlorination catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 99, n. 1, p. 12-18, 1986.

FORTINI, E. M. *et al.* Characterization of active species in alumina and silica supported CuCl₂ catalysts by EPR. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, v. 36, n. 1, p. 223-227, 1988.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, v. 87, n. 1/2, p. 28-38, 2000.

GARCIA, C. L.; RESASCO, D. E. Promoter action of KCl on CuCl₂/SiO₂ catalysts used for the oxyhydrochlorination of methane. *Applied Catalysis*, v. 29, p. 55-66, 1987.

GARCIA, C. L.; RESASCO, D. E. Effects of the support and the addition of a second promoter on potassium chloride-copper II chloride catalysts used in the oxychlorination of methane. *Applied Catalysis*, v.46, p. 251-267, 1989.

GARCIA, C. L.; RESASCO, D. E. High-temperature oxychlorination catalysts: role of LaCl₃ as an inhibitor of the segregation of active species during heating/cooling cycles. *Journal of catalysis*, v. 122, n. 1, p. 151-165, 1990.

GORIN, E.; FONTANA, C. M.; KIDDER, G. A. Chlorination of methane with copper chloride melts – distribution of products. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, n. 11, p. 2135-2138, 1948.

GUERREIRO, E. D.; GORIZ, O. F.; RIVAROLA, J. B.; ARRÚA, L. A. Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by íon Exchange for methanol dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 165, p.259-271, 1997.

KRAUSE, E. & ROKA, K. Process for the chlorination of saturated hydrocarbons. US n. DI 1,654,821. 3 jan. 1928.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2000.

LIU, J. *et al.* Effect of KCl on CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for oxychlorination of ethane. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. v. 88, n. 2, p. 315-323, 2006.

MACULAN, D. B.; FALABELLA, E. Inovações tecnológicas no desenvolvimento de reservas remotas de gás natural: gás-to-liquids. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 594-04, 2004, Rio de Janeiro. *Trabalhos Técnicos...* Rio de Janeiro: IPE, 2005, p.1-8.

McDONALD, M. A.; ZAROCHAK, M. F. GRAHAM, W. J. Effects of pressure on the oxyhydrochlorination of methane. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 24, p. 4627-4637, 1994.

OHTSUKA, Y.; TAMAI, Y. Oxychlorination of methane in the presence of molten metallic chlorides. *Journal of Catalysis*, v. 51, n. 2, p. 169-172, 1978.

OLAH, G. A. *et al.* Selective monohalogenation of methane over supported acid or platinum metal catalysts and hydrolysis of methyl halides over γ-alumina-supported metal oxide/hydroxide catalysts. A feasible path for the oxidative conversion of methane into methyl alcohol/dimethyl ether. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 24, p. 7097-7105, 1985.

OLAH, G. A. Electrophilic methane conversion. *Accounts of chemical research*, v. 20, n. 11, p. 422-428, 1987.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, v. 34, p. 281-305, 1997.

PIETERS, W. K. M.; CONNER, W. C.; CARLSON, E. J. The oxyhydrochlorination of methane on fumed silica-based Cu [+1], K, La catalysts. I: Catalysts synthesis. *Applied Catalysis*, v. 11, n. 1, p. 35-48, 1984.

PINHEIRO, P. C. C. O gás natural e sua utilização em equipamentos térmicos. In: SEMINÁRIO DE GERENCIAMENTO ENERGÉTICO DA INDÚSTRIA QUÍMICA E PETROQUÍMICA. 2, 1996, Guarulhos/SP. Anais, São Paulo: ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados, Palestra 9, 11p.

PRATES, C. P. T. *et al.* Evolução da oferta e da demanda de gás natural no Brasil. BN DES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 35-68, 2006.

REDDY, U. V. *et al.* Recovery of chlorine from anhydrous hydrogen chloride. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, n. A97, 2008.

RUSSEL, J. B. *Química Geral*. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994.

RUTHVEN, D. M.; KENNEY, C. N. The kinetics of the oxidation of hydrogen chloride over molten salt catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 23, n. 9, p. 981-990, 1968.

SHIMOKAWABE, M.; TAKEZAWA, N.; KOBAYASHI, H. Temperature programmed reduction of copper-silica catalysts prepared by ion exchange method. *The Chemical Society of Japan*. v. 56, n. 5, p. 1337-1340, 1983.

SILVA, A. O. S. Síntese, Caracterização e propriedades catalíticas de aluminofosfato contendo nióbio. 1999. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro

de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, R. M. C. *Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico*. 2002. 85f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Área de concentração: Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

SLAMA, I.; KODEJS, L.; PACAK, P. *Chem. Prum.*, v. 17(42), n.4, p. 179, 1967.

TREGER, Y. A. *et al.* Oxidative chlorination of aliphatic hydrocarbons and their chloro-derivatives. *Russian Chemical Reviews*, v. 57, n. 4, p. 326-335, 1988.

VOGEL. *Análise química quantitativa geral*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.:1992.

XUEJU, L. *et al.* Ethane oxychlorination over γ -Al₂O₃ supported CuCl₂-KCl-LaCl₃. *Catalysis Letters*, v. 100, n. 3-4, p.153-159, 2005.

WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics instrument corporation. Norcross, USA, 1997.

ZHANG, T. *et al.* Reaction kinetics of oxychlorination of carbon monoxide to phosgene based on copper (II) chloride. *Applied Catalysis A: General*. v. 357, p.51-57, 2009.

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](#)