

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Acoplamento não Oxidativo de Metano sobre Metais
Suportados em Sólidos Microporosos

Roziléia Simoni Paloschi

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Fevereiro de 2002

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	UNICAMP P186a
V	
TOMBO	48850
PROC.	16-837102
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	08/05/02
Nº CPD	

CM00167198-5

IB ID 239264

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P186a

Paloschi, Roziléia Simoni

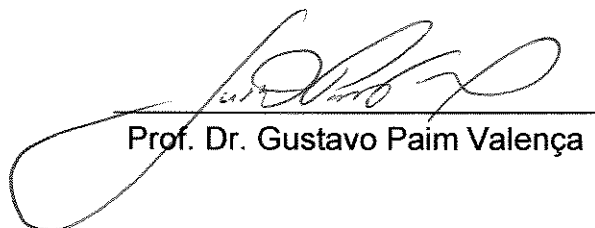
Acoplamento não oxidativo de metano sobre metais suportados em sólidos microporosos / Roziléia Simoni Paloschi.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Gustavo Paim Valença.

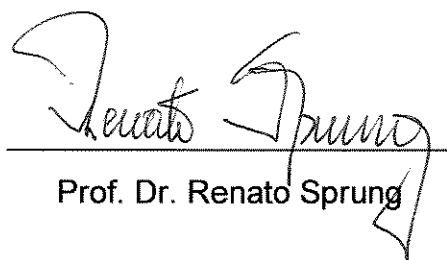
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Metano. 2. Zeolitos. 3. Gás natural. 4. Molibdenio.
I. Valença, Gustavo Paim. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Roziléia Simoni Paloschi e aprovada em 25 de fevereiro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



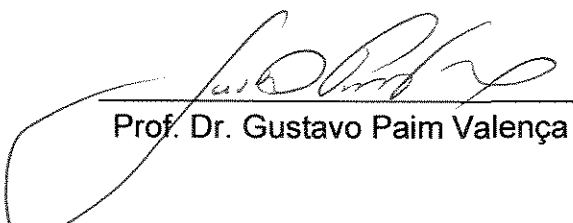
Prof. Dr. Renato Sprung



Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz

62.461202

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Roziléia Simoni Paloschi e aprovada pela Comissão Julgadora em 25/02/02.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Agradecimentos

-Ao Rogério, pelo amor e carinho e também pelas discussões sobre a tese.

-À minha família, em especial aos meus pais, “Dona Irma e Seu Remy”, pelo apoio e pelos exemplos de vida.

-Ao Gustavo, pela orientação, pelo direcionamento na tese e pelos eternos esclarecimentos.

-Aos colegas do LEPAC pela ajuda e explicações necessárias para o andamento do trabalho e também pelo companheirismo.

-À Mirela, do Laboratório de Propriedades Coloidais e Reológicas da FEQ, que tornou possível as análises de IR.

-Ao Elcimar, do Laboratório de Biosseparação da FEQ, pela realização da análise de determinação do diâmetro médio de partículas.

-Ao Professor Sprung, pela orientação na análise dos dados de Fisissorção.

-Aos meus colegas de mestrado, Wesley, Maria, Leonardo, Vanessa, Edvaldo, Elver e Fujita, pelos estudos e amizade.

-Aos meus professores de graduação e à Elange, da Universidade de Caxias do Sul, pelo incentivo para fazer a pós-graduação na UNICAMP.

“Não está morto quem peleia”

Provérbio popular no Rio Grande do Sul

Resumo

A conversão catalítica de metano para combustível líquido ou outros produtos químicos é de grande interesse e muitas tentativas de utilização têm sido feitas para ativar metano em condições não oxidativas e convertê-lo em hidrocarbonetos grandes e compostos aromáticos. Neste trabalho, duas zeólitas H-ZSM-5 com razões Si/Al diferentes e uma zeólita H-Y foram impregnadas com 3% p/p de Mo e testadas na reação de acoplamento não oxidativo de metano. Análises de DRX e FTIR demonstraram que o Mo está bem disperso na superfície nos canais das zeólitas. A área superficial BET e o volume de poros apresentaram uma pequena redução após a impregnação. As reações foram feitas a 973 K. O catalisador Mo/H-Y só apresentou CO e H₂ como produtos. O catalisador Mo/H-ZSM-5 com a zeólita de menor razão Si/Al apresentou a maior conversão de metano e seletividade à benzeno quando a reação foi realizada em condição de baixa velocidade espacial de metano. A adição de 40% de H₂ não favorece a formação de hidrocarbonetos C₂ e aromáticos, enquanto a adição de apenas 10% resultou em um aumento na estabilidade da conversão de metano, especialmente para a zeólita com menor razão Si/Al. A adição de 20% de H₂ resultou em menor conversão de metano e seletividade a benzeno quando comparada às reações sem adição de co-reagente e com 10% de co-reagente. Foram feitas também reações a 923 K e 1023 K para a determinação da energia de ativação. O catalisador 3Mo/H-ZSM-5 com menor razão Si/Al desativou completamente após 13 h de reação, enquanto o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 com maior razão Si/Al desativou completamente após 9 h de reação. Este último foi regenerado por passagem de oxigênio à temperaturas entre 723 e 823 K e testado novamente na reação de acoplamento não oxidativo de metano, apresentando valores de conversão de metano e seletividade à benzeno equivalentes aos observados na reação com o catalisador não regenerado.

Palavras-chave: metano, acoplamento não oxidativo, zeólitas, co-reagente.

Abstract

The catalytic conversion of methane to liquid fuels or commodity chemicals is an attractive process that has received a great deal of attention recently. The conversion of methane under nonoxidative conditions results in longer chain hydrocarbons and aromatics compounds. In this work, two H-ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios and one H-Y zeolite were loaded with 3wt% Mo. They were used as catalysts in the reaction of nonoxidative coupling of methane. XRD and FTIR analysis showed that the molybdenum species are uniformly distributed on the surface in the channels of the zeolites. The BET surface area and the pore volume decreased slightly after impregnation with Mo. The reactions were carried out at 973 K. The only products for the Mo/H-Y samples were CO and H₂. The methane conversion and selectivity to benzene were higher for the Mo/H-ZSM-5 catalyst with lower Si/Al ratio and for lower methane space velocity. The nonoxidative coupling of methane reaction did not occur when 40% hydrogen were added to the methane feed stream. However, the methane conversion became stable and increased as 10% hydrogen were added to methane. This was true for the zeolite with lower Si/Al ratio. When 20% hydrogen were added to the methane feed stream, the methane conversion and selectivity to benzene were lower than when 10% hydrogen or no hydrogen were added to the feedstream. Reactions were carried out at 923 K and 1023 K in order to determine the activation energy. The activation energy values were similar for the reaction on the zeolites with different Si/Al ratios. The catalyst with lower Si/Al ratio deactivated after 13 h and the catalyst with higher Si/Al ratio deactivated after 9 h on stream. The catalyst with higher Si/Al ratio was regenerated by flowing oxygen at temperatures between 723 and 823 K. After regeneration the catalyst had the same catalytic performance as the “fresh” catalyst.

Keywords: methane, nonoxidative coupling, zeolites, co-reactant.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1	DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS.....	5
2.2	CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DE METANO.....	5
2.2.1	O suporte.....	6
2.2.1.1	A zeólita ZSM-5.....	8
2.2.1.2	Síntese de ZSM-5.....	10
2.2.1.3	A zeólita Y.....	11
2.2.2	O Catalisador metálico e o melhor precursor.....	11
2.2.2.1	Molibdênio.....	12
2.2.2.2	O molibdênio como catalisador.....	13
2.2.3	Efeito da adição de promotores.....	14
2.3	EFEITO DA PREPARAÇÃO E DO PRÉ-TRATAMENTO DO CATALISADOR.....	16
2.4	EFEITO DA ACIDEZ DA ZEÓLITA, DA RAZÃO SI/AL E DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.....	19
2.5	DEPÓSITOS CARBONÁCEOS.....	21
2.6	SÍTIOS ATIVOS (OU FASES ATIVAS) E MECANISMO DE REAÇÃO.....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	30
3.1.1	Obtenção da forma ácida das zeólitas a partir da forma sódica.....	30
3.1.2	Adição da fase ativa.....	31
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	32
3.2.1	Determinação do diâmetro médio das partículas.....	32
3.2.2	Difração de raios-X.....	32
3.2.3	Adsorção de nitrogênio.....	32
3.2.4	Infravermelho dos catalisadores calcinados.....	33
3.2.5	Quimissorção de Oxigênio.....	33
3.3	INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	33
3.4	CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	34
3.4.1	Ativação do catalisador.....	34
3.4.2	Reação de acoplamento não oxidativo de metano.....	35
3.4.3	Condições do Cromatógrafo.....	35
3.5	CÁLCULO DAS RESPOSTAS.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
4.1.1	Determinação do diâmetro médio das partículas.....	41
4.1.2	Difração de raio-X.....	42
4.1.3	Infravermelho dos sólidos calcinados.....	44
4.1.4	Adsorção de nitrogênio.....	44
4.1.5	Quimissorção de oxigênio.....	48
4.2	REAÇÃO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DE METANO.....	49
4.2.1	Reações com o catalisador 3Mo/H-Y.....	49
4.2.2	Reações com os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.....	50
4.2.3	Efeito da adição do co-reagente H ₂ nas reações com os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.....	52
4.2.4	Determinação da ordem de reação.....	57

4.2.5	Determinação da energia de ativação.....	60
4.2.6	Taxa de giro (TOR).....	60
4.2.7	Ensaio de desativação.....	62
4.2.8	Regeneração do catalisador após reação de desativação.....	64
5	CONCLUSÕES.....	68
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
	ANEXOS.....	75

Lista de Figuras

2-1-	Diagrama da estrutura da célula unitária da zeólita ZSM-5.....	9
2-2-	Sistema de canais na zeólita ZSM-5.....	9
2-3-	Diagrama da estrutura da célula unitária da zeólita Y.....	12
2-4-	Dependência da reação ácida catalisada com a razão Si/Al.....	20
3-1-	Esquema da instalação experimental.....	36
4-1-	Difratogramas de raio-X das três zeólitas.....	42
4-2-	Difratogramas de raio-X dos catalisadores após impregnação com Mo 3% p/p.....	43
4-3-	IR do catalisador Mo/H-Y (Si/Al=19).....	45
4-4-	IR do catalisador Mo/H-ZSM-5 (Si/Al=40).....	45
4-5-	IR do catalisador Mo/H-ZSM-5 (Si/Al=28).....	46
4-6-	Área superficial dos sólidos.....	47
4-7-	Volume de poros dos sólidos.....	48
4-8-	Conversão de CH ₄ e seletividade a coque para o catalisador 3Mo/H-Y.....	50
4-9-	Conversão de CH ₄ e seletividade a benzeno para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 em diferentes velocidades espaciais.....	51
4-10-	Conversão de CH ₄ e seletividade a benzeno para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 em diferentes velocidades espaciais.....	51
4-11-	Efeito da adição de 10% de H ₂ sobre a conversão de CH ₄ para as zeólitas H-ZSM-5 Si/Al=40 e H-ZSM-5 Si/Al=28 em diferentes velocidades espaciais.....	55
4-12-	Efeito da adição de 10% de H ₂ sobre a seletividade a benzeno para as zeólitas H-ZSM-5 Si/Al=40 e H-ZSM-5 Si/Al=28 em diferentes velocidades espaciais.....	55
4-13-	Efeito do pré-tratamento com diferente quantidade de H ₂ para a zeólita 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 na velocidade espacial de 2700 mL/gh.....	56
4-14-	Efeito do pré-tratamento com diferente quantidade de H ₂ para a zeólita 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 na velocidade espacial de 2700 mL/gh.....	56
4-15-	Comparação entre a taxa de reação obtida pela resolução da equação 7 e a taxa de reação experimental para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28.....	59
4-16-	Comparação entre a taxa de reação obtida pela resolução da equação 7 e a taxa de reação experimental para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.....	59
4-17-	Determinação da energia de ativação para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28.....	61
4-18-	Determinação da energia de ativação para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.....	61
4-19-	Taxa de giro para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e Si/Al=40 em diferentes temperaturas.....	62
4-20-	Logarítmo da atividade com o tempo de reação para o ensaio de desativação realizado com o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28.....	63
4-21-	Logarítmo da atividade com o tempo de reação para o ensaio de desativação realizado com o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.....	64

4-22-	Comparação entre a conversão de metano para a reação com o catalisador após preparação e para as reações com o catalisador regenerado (3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40).....	66
4-23-	Estimativa do coque depositado no catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 por passagem de oxigênio a 723 K após ensaio de desativação.....	66
4-24-	Estimativa do coque depositado no catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 por passagem de oxigênio a 773 K após : reação até a desativação, regeneração por passagem de oxigênio a 723 K, reação a 973 K.....	67
4-25-	Estimativa do coque depositado no catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 por passagem de oxigênio a 823 K após: reação até a desativação, regeneração por passagem de oxigênio a 723 K, reação a 973 K, regeneração por passagem de oxigênio a 773 K, reação a 973 K.....	67

Lista de Tabelas

1-1-	Composições típicas do gás natural, em % volumétrica.....	2
2-1-	Capacidade de adsorção de diversas zeólitas.....	8
3-1-	Capacidade de adsorção dos suportes.....	31
3-2-	Curva de calibração dos componentes segundo a equação $Y=aX+b$	37
4-1-	Diâmetro médio das partículas das três zeólitas utilizadas.....	41
4-2-	Bandas de infravermelho atribuídas às espécies heptamolibdato de amônio e trióxido de molibdênio.....	44
4-3-	Área superficial, volume de poros e diâmetro médio dos poros para as zeólitas impregnadas e não impregnadas.....	47
4-4-	Quantidade de oxigênio adsorvido e fração de átomos expostos para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 40.....	49
4-5-	Conversão de metano e seletividade aos produtos obtidos para os catalisadores testados.....	53
4-6-	Valores de k , α e β para os catalisadores testados.....	58
4-7-	Valores de E_a e A para os catalisadores testados.....	60
4-8-	Varição da seletividade a benzeno durante a reação de acoplamento não oxidativo de metano para o catalisador após preparação e para os catalisadores regenerados (3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40).....	65
Anexo	Conversão de metano e seletividade para benzeno obtidas a partir de variações nas condições do catalisador e da reação.....	76
1-		

Nomenclatura

ANOM- Acoplamento não oxidativo de metano

BET- modelo de isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

DTA- differential thermal analysis (análise térmica diferencial)

D2-OH- troca isotópica

FTIR- Fourier transform infrared spectroscopy (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

GHSV- velocidade espacial modificada

NH₃-TPD- NH₃ temperature-programmed desorption (dessorção de amônia com programação de temperatura)

NMR- nuclear magnetic resonance (ressonância magnética nuclear)

SSITKA – steady-state isotopic transient kinetic analysis (análise cinética estacionária de isótopos transientes)

TPO- temperature programmed oxidation (oxidação com programação de temperatura)

TPR- temperature-programmed reduction (redução com programação de temperatura)

XPS- X-Ray photoelectronic spectroscopy (espectroscopia fotoeletrônica de raio-X)

1 Introdução

Processos catalíticos deverão ter um papel importante na transformação química de gás natural em grande escala na indústria química bem como no setor de energia (ROSTRUP-NIELSEN, 1994). Grandes reservas de gás natural são encontradas em vários locais espalhados pelo mundo, sendo que boa parte está localizada na ex-URSS e no oriente médio. O metano também pode ser obtido por digestão anaeróbia de lixo e esgoto doméstico. Gás natural liquefeito (LNG) tem sido transportado em barcos desde 1959. Outro meio de transporte que pode ser utilizado para o LNG são as tubulações de gás, mas a compressão requerida é de cerca de 80 bars, e o custo é elevado, ao contrário do que é observado com o óleo combustível (CRABTREE, 1995). Nem todo o gás natural disponível e produzido é utilizado. Até o presente, a maior parte do gás natural é usada como combustível e somente em poucos casos é utilizado como matéria-prima para a indústria química (ANUNZIATA, 2000).

O metano (CH_4) é o componente presente em maior quantidade no gás natural. Estão presentes também pequenas quantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e parafinas maiores. A composição do gás natural pode variar bastante de campo para campo, e depende de sua associação ao óleo e também de seu processamento em unidades industriais. A Tabela 1-1 apresenta composições típicas para o gás na forma como é produzido (associado e não-associado) e após processamento numa UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural), segundo dados da Petrobrás (PETROBRÁS, 2001). O metano atua como um gás de efeito estufa, resultando em poluição atmosférica. Assim, a conversão catalítica de metano para combustível líquido ou outros produtos químicos é de grande interesse.

Metano é a mais estável e simétrica molécula orgânica consistindo de quatro ligações covalentes C-H com uma energia de ligação de 435 kJ/mol. Recentemente, muitas tentativas de ativação do metano em condições não oxidativas tem sido feitas para convertê-lo em hidrocarbonetos maiores e

compostos aromáticos (SOLYMOSE *et al.*, 1997). A formação de produtos aromáticos a partir do metano, na ausência de oxigênio, não é termodinamicamente favorável abaixo de 750 K, mas a 973 K, a conversão de equilíbrio é cerca de 12% (WANG, D. *et al.*, 1997). Nesta temperatura, benzeno(C_6H_6) e naftaleno($C_{10}H_8$), em quantidades aproximadamente equimolares são os produtos termodinamicamente preferenciais.

Tabela 1-1 -Composições típicas do gás natural, em % volumétrica

<i>Elementos</i>	<i>Associado¹</i>	<i>Não Associado²</i>	<i>Processado³</i>
Metano	81,57	87,12	88,56
Etano	9,17	6,35	9,17
Propano	5,13	2,91	0,42
i-Butano	0,94	0,52	-
n-Butano	1,45	0,87	-
i-Pentano	0,26	0,35	-
n-Pentano	0,30	0,23	-
Hexano	0,15	0,18	-
Heptano e superiores	0,12	0,20	-
Nitrogênio	0,52	1,13	1,20
Dióxido de Carbono	0,39	0,24	0,65
Total	100	100	100

¹ Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos, RJ. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás.

² Gás do campo de Merluza, Bacia de Santos, SP. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo.

³ Saída da UPGN-Candeias, Bahia. Na UPGN, o gás é desidratado e fracionado, gerando as seguintes correntes: metano e etano (que formam o gás processado ou residual); propano e butano (que formam o GLP - gás liquefeito de petróleo ou gás de cozinha); e um produto na faixa da gasolina, denominado C5+ ou gasolina natural.

O processo de desidrogenação e aromatização não oxidativa do metano tem vantagens definidas, quando comparado com as reações de acoplamento oxidativo e oxidação parcial. Em especial, a tecnologia dessa reação é menos complicada e a separação dos produtos aromáticos do metano não convertido e do subproduto hidrogênio é fácil (ZENG *et al.*, 1998). Além disso, muitos problemas como a oxidação completa do metano podem ser evitados sob condições não-oxidativas de reação (WANG, L. *et al.*, 1997).

A pirólise direta de metano é endotérmica e requer temperaturas maiores do que 1473 K de tal forma que a dissociação completa de metano em carbono e hidrogênio não pode ser evitada (SHU *et al.*, 1999). Além disso, a aromatização oxidativa de metano com óxidos de nitrogênio ou oxigênio resulta em uma seletividade para benzeno menor do que 20%. Este processo de acoplamento oxidativo foi primeiramente relatado pela Union Carbide em 1982. Os catalisadores ativos para esta reação são compostos de metais alcalino-terrosos ou compostos modificados com álcalis. Assim, a basicidade do catalisador é de significativa importância para a reação (WONG *et al.*, 1996). LIU, C. *et al.* (1997) estudaram a conversão oxidativa de metano em uma descarga corona sobre vários óxidos metálicos e zeólitas em uma faixa de reação de 373-973 K, obtendo conversões significativas de metano e rendimento para C₂ (etano e eteno). O efeito mais pronunciado da descarga de gás foi observado sobre catalisadores contendo grupos polares OH, em temperaturas mais baixas.

Na reação de acoplamento de metano, reações secundárias podem ocorrer, decompondo parte dos produtos desejados em CO_x na conversão oxidativa direta, ou em coque, na homologação não oxidativa (SCHUURMAN & MIRODATOS, 1997). A oxidação parcial do metano também pode ocorrer, e é de interesse em função do menor consumo de energia, já que a reação de conversão do metano é endotérmica. Neste caso, problemas como controle de transferência de massa e calor e estabilidade do catalisador ainda devem ser resolvidos.

Catalisadores suportados em zeólitas são conhecidos por sua alta estabilidade e seletividade, mas têm dificuldade em manter uma taxa de reação constante sobre condições práticas (OGURA *et al.*, 2000). Uma taxa de reação estável por um período mais prolongado do que as condições experimentais

convencionais é indispensável para a aplicação prática, sendo necessário o estudo e a otimização das principais variáveis envolvidas na reação. O estudo da reação de acoplamento não oxidativo de metano é recente, e, apesar da produção de produtos de interesse e das vantagens já identificadas, alguns aspectos ainda não estão totalmente esclarecidos, especialmente o mecanismo da reação e a identificação das fases ativas.

Os objetivos deste trabalho são comparar o comportamento de zeólitas Y e ZSM-5 na reação de acoplamento não oxidativo de metano, estudar a desativação do catalisador por formação de coque e testar o uso de H_2 como co-reagente para evitar a desativação, além de verificar a influência da variação da velocidade espacial de metano e da acidez da zeólita na conversão de metano e seletividade aos produtos.

2 Revisão da Literatura

2.1 Desidrogenação catalítica de hidrocarbonetos

A desidrogenação catalítica de hidrocarbonetos é a reação inversa da hidrogenação. Termodinamicamente ela pode ocorrer somente acima de 550 K e geralmente à baixas pressões (1 bar ou menos). Como qualquer ligação C-H do hidrocarboneto pode ser quebrada, o processo é pouco seletivo e, se dois carbonos forem vizinhos na superfície do catalisador, então o produto formado será uma olefina, um dieno ou uma poli-olefina. Por outro lado, se os átomos de carbono estiverem suficientemente afastados, a ruptura das ligações C-H pode provocar a formação de anéis os quais, por desidrogenação entre átomos vizinhos, podem levar o processo até a formação de aromáticos (Wang, D. *et al.*, 1997). Se as ligações C-H fizerem parte de duas moléculas diferentes então, nestas condições, poderemos ter a formação de compostos de alto peso molecular sobre a superfície do catalisador. A formação desses materiais, normalmente chamados de coque, é a causa mais freqüente da desativação de catalisadores em processos industriais (GUINET & MAGNOUX, 2001).

No entanto, apesar de ser um processo promissor, a influência dos produtos H_2O , H_2 e CO precisa ser investigada, pois o estudo desta reação é recente.

2.2 Catalisadores para a reação de acoplamento não oxidativo de metano

2.2.1 O suporte

WONG *et al.* (1996) compararam as propriedades catalíticas de Mo/H-SAPO-34, Mo/H-ZSM-5 e Mo/H-Y para a reação de conversão não oxidativa de metano. Os autores encontraram uma alta taxa de reação para o catalisador Mo/H-ZSM-5, atribuída à fácil formação e remoção do benzeno termodinamicamente estável. A baixa taxa de reação observada para o catalisador Mo/H-SAPO-34 foi atribuída pelos autores à limitação por difusão externa de aromáticos. No caso do catalisador Mo/H-Y, a taxa desprezável foi atribuída ao rápido bloqueio do sistema de poros com coque e dos sítios ativos Mo. Foi também encontrado que Mo/HSAPO-34 é seletivo para eteno (C_2H_4) e outros hidrocarbonetos menores. Assim, comparando a taxa de reação dos três catalisadores, os autores sugeriram que a força motriz para que a reação de conversão do metano ocorra com alta taxa de reação e estabilidade é a formação e remoção de benzeno.

Quando a reação de conversão de metano foi estudada a 973 K utilizando um catalisador de K_2MoO_4 suportado em SiO_2 a conversão de metano foi de somente 0,4-1% (SZÖKE & SOLYMOSI, 1996). Com este mesmo catalisador, a conversão de etano é de 11%, mas constante por 3 h e os principais produtos observados foram C_2H_4 e H_2 com razão quase 1:1. Além disso, foram detectados somente traços de benzeno e uma quantidade significativa de depósito de carbono no catalisador.

MoO_3 e MoO_2 não suportados interagem fortemente com metano a 973 K produzindo H_2O , CO_2 e traços de etileno e etano (SOLYMOSI *et al.*, 1997). A reação de metano em Mo metálico não suportado produziu H_2 e uma pequena quantidade de etano. O catalisador logo desativou devido à deposição de carbono. Porém, quando MoO_3 foi disperso nos poros de uma zeólita ZSM-5, alta seletividade para benzeno foi obtida. Resultados de XPS, levaram a sugerir que a maior parte do Mo e seus óxidos são transformados em carbetos de Mo durante a reação a temperatura de 973 K com metano.

Mo_2C e $\text{MoC}_{(1-x)}$ não suportados catalisaram a decomposição de metano em hidrogênio, carbono, e em uma pequena quantidade de etano. A preparação de Mo_2C na ZSM-5 em alta dispersão produziu um catalisador ativo e seletivo para a aromatização de metano (a seletividade para benzeno foi cerca de 80-85% a uma conversão de 6-7%). Quando Mo_2C não suportado foi utilizado na reação de desidrogenação de etano a 973 K, não foi observada a formação de benzeno (SOLYMOSI & SZÖKE, 1998). Já com $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$, esses autores observaram a redução do MoO_3 , a deposição de carbono e a formação de Mo_2C com uma conversão de etano na mesma temperatura de cerca de 67% e seletividade para benzeno de 31%.

A taxa da reação de acoplamento não oxidativo de metano a 973 K e 1 bar sobre catalisadores de Mo suportados em diferentes tipos de zeólitas apresentou a seguinte ordem: $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-11} > \text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5} > \text{MoO}_3/\text{H-ZSM-8} > \text{MoO}_3/\text{H-}\beta > \text{MoO}_3/\text{H-MCM-41} > \text{MoO}_3/\text{SAPO-34} \sim \text{MoO}_3/\text{H-mordenita} \sim \text{MoO}_3/\text{H-X} \sim \text{MoO}_3/\text{H-Y} > \text{MoO}_3/\text{H-SAPO-5} \sim \text{MoO}_3/\text{H-SAPO-11}$ (ZHANG, C. *et al.*, 1998). Os autores correlacionaram o comportamento catalítico com a estrutura das zeólitas e chegaram à conclusão que uma zeólita com estrutura bidimensional e um tamanho de poro próximo ao diâmetro dinâmico do benzeno é necessária para catalisadores de Mo na reação de acoplamento não oxidativo de metano.

Quando gás natural foi utilizado como reagente, os hidrocarbonetos maiores do que metano apresentaram alta conversão sobre um catalisador Zn-ZSM-11 entre 823 K e 913 K e 1 atm, mas o metano presente no gás natural não foi convertido (ANUNZIATA *et al.*, 2000). Os autores também testaram o uso de co-reagentes como C2 e gás liquefeito de petróleo (GLP), e obtiveram resultados de conversão para C1 e C2 de 30 e 50%, respectivamente. A utilização de C2 como co-reagente resultou em uma maior taxa de reação e teve aromáticos como produtos principais.

Em geral compostos de Mo não suportados não são seletivos para a formação de benzeno e dentre os suportes testados, a zeólita H-ZSM-5 é o suporte para o qual a reação de desidroaromatização do metano tem maior seletividade para benzeno.

2.2.1.1 A zeólita ZSM-5

Devido à estrutura particular e ao baixo conteúdo de alumínio, as zeólitas ZSM-5 têm propriedades especiais e são usadas como catalisadores seletivos em muitos processos industriais importantes tais como o craqueamento catalítico, alquilação e isomerização (TYNJÄLÄ & PAKKANEN, 1996).

A zeólita ZSM-5 é um aluminossilicato cristalino, que possui uma estrutura tridimensional rígida, formando canais interconectados com dimensões moleculares (canais retos de 0,52 x 0,55 nm) definidos por dez átomos de oxigênio, conforme mostrado nas Figuras 2-1 e 2-2.

As intersecções dos canais formam cavidades no interior da zeólita ZSM-5 com dimensões da ordem de 0,9 nm. A rede de canais desta zeólita é considerada do tipo bidimensional. A célula unitária da zeólita ZSM-5 na forma sódica é dada pela fórmula: $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; onde $n < 8$ e tipicamente em torno de 3.

Tabela 2-1-Capacidade de adsorção de três diferentes zeólitas

Zeólita	Diâmetro livre máximo (nm)	Capacidade de Adsorção ($\mu\text{m}^3/\text{g}$)			
		Benzeno ^a	p-xileno ^b	o-xileno ^b	1,3,5-trimetilbenzeno
A	0,43	0,003	0,005	<0,001	0,001
ZSM-5	0,63	0,094	0,080	0,067	0,021
Y	0,8	0,273	0,255	0,257	-

^a Adsorção estática do benzeno à temperatura ambiente por duas horas ($\mu\text{m}^3/\text{g}$).

^b Capacidade de equilíbrio da sorção dinâmica a 110°C ($\mu\text{m}^3/\text{g}$).

Fonte: VAUGHAN (1980).

A zeólita ZSM-5 possui poros de diâmetro muito próximos ao anel benzênico. Sua classificação quanto ao tamanho de poros é de uma zeólita intermediária, acima da zeólita A e abaixo da zeólita Y. Devido à sua estrutura a zeólita adsorve seletivamente moléculas abaixo de 0,6 nm. Na Tabela 2-1 relaciona-se a capacidade de adsorção com as dimensões dos poros de cada zeólita para alguns adsorbatos. A zeólita A possui capacidade de adsorção muito

baixa devido ao tamanho das moléculas do adsorbato não permitirem seu acesso ao interior dos poros do cristal. A zeólita ZSM-5 proporciona uma adsorção seletiva das moléculas menores (benzeno e *paraxileno*), enquanto na zeólita Y, as moléculas dos adsorbatos da Tabela 2-1 possuem livre acesso ao interior de seus poros (VAUGHAN (1980)).

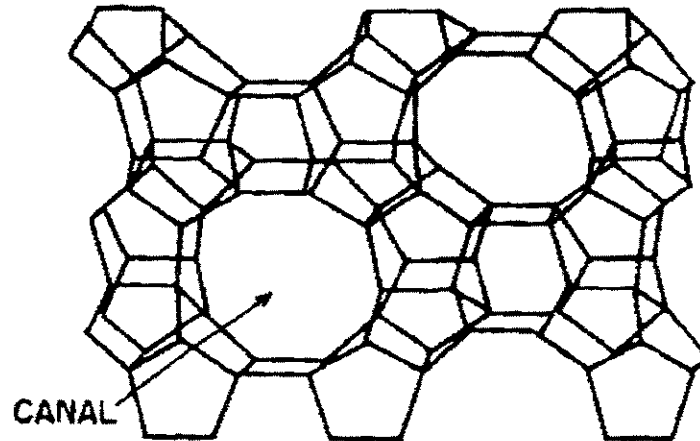


Figura 2-1- Diagrama da estrutura da célula unitária da zeólita ZSM-5. Somente os átomos de Al e Si são representados pelas intersecções.

Fonte: KOKOTAIKO & MEIER (1980).

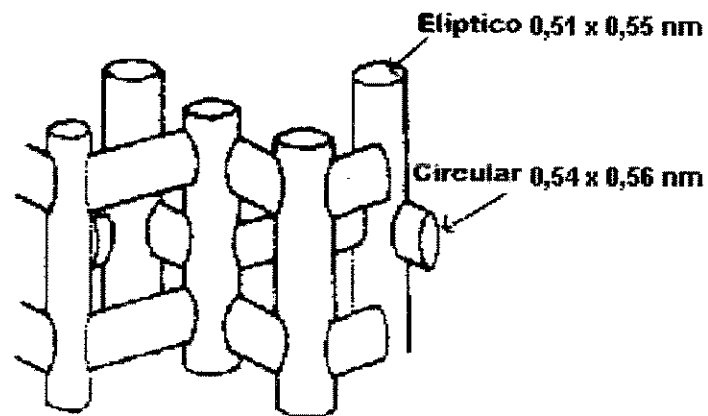


Figura 2-2- Sistema de canais na zeólita ZSM-5

Fonte: KOKOTAIKO & MEIER (1980).

Assim, em função do tipo de estrutura, a zeólita ZSM-5 representa o suporte mais seletivo para reações em que benzeno é o produto de interesse.

2.2.1.2 Síntese de ZSM-5

A síntese de ZSM-5 e outras zeólitas de alto teor de sílica torna-se possível quando, ao invés de hidróxidos de álcalis, hidróxidos de tetraalquilamônio são usados para obter o alto pH necessário para a síntese de zeólitas. No caso da zeólita ZSM-5, pode ser usado hidróxido de tetrapropilamônio. Uma composição típica de gel é razão molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=1.25:1:30:18:800$ e razão mássica de $1,25 \times 62: 1 \times 102: 30 \times 60: 18 \times 203: 800 \times 18 = 77,5: 102: 1800: 3654: 14400$ correspondente a uma concentração de sólido de cerca de 10%. A cristalização é realizada entre 423 e 448 K sobre pressão autógena durante 2 a 5 dias. Após filtração e lavagem a zeólita é obtida com o íon tetrapropilamônio ainda presente na estrutura da zeólita (1 TPA por intersecção de poro). É por esta razão que o íon tetrapropilamônio é também indicado como direcionador de cristalização para esta zeólita. Para remover o direcionador é necessário decompô-lo, o que pode ser feito pelo aquecimento acima de 773 K. O que é obtido é uma zeólita ZSM-5 em que alguns íons Na^+ estão ainda presentes. Por causa do baixo conteúdo de alumina, estes íons podem ser trocados numa solução mineral ácida para obter H-ZSM-5. Esta síntese pode também ser realizada na ausência de Na_2O e Al_2O_3 . Neste caso uma forma puramente sílica da ZSM-5 é obtida que é também chamada silicalita (MOULIJN *et al.*, 1993).

As propriedades texturais da ZSM-5 contendo Co, Cu e Ni introduzidos após a síntese da zeólita medidas por adsorção de nitrogênio e espectroscopia fotoeletrônica de raio-X indicaram que a microestrutura da zeólita ZSM-5 modificada com o carregamento de diferentes íons metálicos muda de um sólido cristalino de microporos para um sólido cristalino híbrido microporoso-mesoporoso (GERVASINI, 1999). Em particular, a área da superfície externa aumenta e o volume de microporos diminui para a zeólita impregnada com os metais, o que pode estar relacionado com as propriedades eletrônicas do íon do metal

adicionado. A microestrutura das zeólitas modificadas com metal pode influenciar a sua atividade catalítica.

2.2.1.3 A zeólita Y

A zeólita Y ou tipo Faujasita é composta de pequenas cavidades β (diâmetro interno de 0,6 nm) conectadas através de prismas hexagonais e supercavidades de diâmetro interno de 1,1 nm arranjadas tetraedricamente e interconectadas através de janelas de doze anéis de 0,74 nm de diâmetro (Figura 2-3) (ISFORT *et al.*, 1998). A síntese da zeólita Y pode ser feita através de uma composição de gel como $20\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 700\text{H}_2\text{O}$, que é aquecida a 373 K. Na síntese desta zeólita, a presença de cloretos alcalis tem um efeito definitivo na natureza dos produtos que cristalizam destas misturas e podem afetar fortemente a sua morfologia, composição e tamanho (DEWAELE *et al.*, 1985).

2.2.2 O Catalisador metálico e o melhor precursor

O desempenho de metais de transição interna (TMI) como catalisadores para a reação de acoplamento não oxidativo de metano à 1023 K e 1 bar foi obtido para teores variando entre 2 e 4% de metal sobre H-ZSM-5 pré-reduzido em CO, com a seguinte ordem (WECKHUYSEN *et al.*, 1998^a): Mo (18.3) > W (10.8) > Fe (5.7) > V (3.9) > Cr (1.5), onde os números entre parênteses são as taxas de reação do metano expressas em moléculas reagidas por átomo de metal por hora obtidas após 3 h de reação.

W-H₂SO₄/H-ZSM-5 é um catalisador altamente ativo para a aromatização de metano (ZENG *et al.*, 1998). Os autores calcularam que, sobre um catalisador 2,5% W-1,5% Zn-H₂SO₄/H-ZSM-5 e condições de reação de 1123 K, 0.1 MPa e GHSV=1500 mL/g_{cat}.h, a conversão de metano foi de 23% com seletividade de cerca de 96% para benzeno. Porém, a conversão de metano e seletividade aos produtos foram calculados com base no número de carbonos, e a parte do metano convertido a coque não foi considerada. Assim, os resultados não podem ser

comparados com outros, uma vez que depósitos carbonáceos pesados podem ser formados na superfície do catalisador durante a reação a temperaturas tão altas como a utilizada.

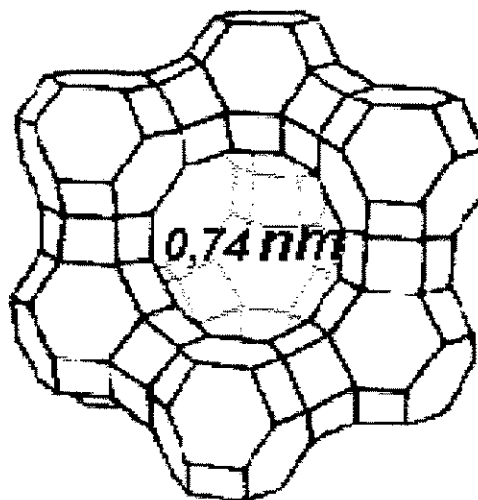


Figura 2-3- Diagrama da estrutura da célula unitária da zeólita Y.

Fonte: FOGLER (1992).

Segundo vários grupos de pesquisa o melhor TMI é o Mo e um processo simples de preparação do catalisador é impregnar a zeólita H-ZSM-5 com heptamolibdato de amônio à temperatura ambiente, para manter o carregamento de Mo na faixa de 2-6% (XU & LIN, 1999). Se outro componente metálico for adicionado, deve-se impregnar as espécies Mo primeiro, o que ressalta a importância das interações entre as espécies Mo e a zeólita H-ZSM-5.

2.2.2.1 Molibdênio

A principal fonte de molibdênio é a molibdenita (MoS_2), um mineral que quando é calcinado a MoO_3 pode ser purificado por sublimação ou convertido para molibdato de amônio com NH_4OH . O metal molibdênio é um elemento de transição com estrutura eletrônica $4d^5 5s^1$. Ele apresenta estados de oxidação do -2 ao +6; os estados de oxidação menores (-2,-1,0,+1) são exemplificados

somente por compostos organometálicos e compostos de ligantes π -aceptores. Os estados de oxidação maiores (+4,+5,+6) são comumente encontrados em óxidos e sais. Quando molibdênio e compostos de molibdênio como MoS_2 , MoS_3 são aquecidos em oxigênio, o produto final é MoO_3 , que também pode ser produzido por calcinação do paramolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e por desidratação de um hidrato como $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$. Vários óxidos de molibdênio com composição entre MoO_3 e MoO_2 (MoO_x) podem ser preparados por aquecimento de MoO_3 em vácuo ou redução de MoO_3 com Mo. Desde que o estado de oxidação do Mo nestes óxidos está entre +4 e +6, eles podem ser considerados como compostos de valência mista contendo Mo^{+6} e Mo^{+5} ou Mo^{+6} e Mo^{+4} (BAILAR, 1973).

2.2.2.2 O molibdênio como catalisador

Óxido de molibdênio, assim como os outros óxidos metálicos do grupo VIB (Cr, W) adicionados a suportes variados, é um importante catalisador para várias reações. Este tipo de catalisador é descrito como catalisador monocamada, baseado no modelo estrutural que assume o espalhamento do óxido ativo sobre a superfície do catalisador. Em geral, a síntese do catalisador metálico suportado segue uma rota em que o suporte é impregnado em uma primeira etapa de preparação com uma solução aquosa do componente ativo, como heptamolibdato de amônio. Na seqüência, o material é secado em torno de 400 K e calcinado em torno de 800 K. Etapas de redução ou sulfidação podem então ser realizadas, dependendo da aplicação a que o catalisador é destinado. (MESTL & SRINIVASAN, 1998). A espectroscopia Raman tem sido utilizada na caracterização da estrutura superficial de óxidos de molibdênio suportados em diversos suportes, tais como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO e ZrO_2 . A estrutura do óxido de molibdênio suportado é fortemente dependente do método de preparação e das condições de tratamento, que resulta em diferenças nos graus de agregação, polimerização ou distorção das espécies na superfície.

O Mo é utilizado como catalisador em diversas reações, tais como oxidação parcial de metano, acoplamento não oxidativo de metano, síntese de NH_3 , síntese de CO, hidrogenação de etileno.

O teor de Mo na zeólita H-ZSM-5 é fator importante, já que um conteúdo excessivo de metal pode resultar em um catalisador não seletivo para a reação de desidroaromatização do metano, devido a um bloqueio dos canais da zeólita. De fato, um aumento do teor de Mo na H-ZSM-5 resultou num bloqueio dos canais da H-ZSM-5 e conseqüente diminuição do volume de poros e da área superficial BET, medida por adsorção de N_2 a 78 K (Chen *et al.*, 1995). O limite da dispersão do Mo na H-ZSM-5 foi sugerido como sendo 5 g de metal por 100 g de zeólita, e acima deste valor, espécies isoladas de trióxido de molibdênio e espécies óxido de polimolibdênio podem estar presentes. Se o teor de Mo é menor do que 5%, as espécies Mo provavelmente estão distribuídas nos canais da zeólita H-ZSM-5.

2.2.3 Efeito da adição de promotores

WANG, L. *et al.* (1997) estudaram o efeito de aditivos no catalisador Mo/H-ZSM-5 para a reação de acoplamento não oxidativo de metano. A taxa de reação e a seletividade para aromáticos aumentam com a adição de Zr ou W. A adição de 1% de Zr tem mais influência no aumento da taxa de reação a 923 K do que a adição de 1% W. A adição de V leva a um decréscimo na conversão de metano e seletividade a aromáticos, mas a seletividade para hidrocarbonetos C2 é ligeiramente aumentada.

A desidroaromatização de metano sobre o catalisador 2Mo-Ru/H-ZSM-5 apresentou maior taxa de formação de aromáticos, maior conversão de metano e maior estabilidade quando comparada com a reação realizada com o catalisador sem adição de Ru (SHU *et al.*, 1997). Esse aumento na taxa de reação, conversão e estabilidade foi atribuído à diminuição da quantidade de sítios ácidos fortes da zeólita H-ZSM-5 com o aumento do conteúdo de Ru nos catalisadores 2Mo-Ru/H-ZSM-5 e ao aumento da quantidade de sítios ácidos intermediários e fracos quando o teor de Ru é menor ou igual a 0.7%. Além disso, a presença de Ru no

catalisador resulta na redução das espécies Mo, o que foi confirmado por TPR e DTA. O aumento da taxa de reação também pode ser creditado ao aumento da capacidade do catalisador de romper a ligação C-H do metano, ilustrado pelos experimentos de DTA sobre ambas correntes de CH₄ e ar, que mostram que os depósitos carbonáceos formados durante a reação podem ter um papel positivo na reação. Finalmente, o efeito promotor do Ru no Mo/HZSM-5 é sensível à razão atômica Mo/Ru. Catalisadores com razões Mo/Ru menores do que 3 ou maiores do que 7 (com um carregamento de Mo de 2%) não mostraram efeito promocional esperado. Assim, pequenos cristalitos de MoO₃ são os precursores ativos para a desidrogenação e aromatização de metano na ausência de oxigênio, pois, se a razão Mo/Ru é maior do que 7, a quantidade do aditivo Ru é muito pequena para afetar estes cristalitos MoO₃, enquanto se a razão for menor do que 3, a quantidade de Ru é muito grande e pode alterar a natureza destes pequenos cristalitos de MoO₃.

Observando os resultados de conversão e seletividade obtidos pelos autores para catalisadores com Ru e catalisadores só com Mo, pode-se concluir que os sítios ácidos fortes não são favoráveis para a reação de acoplamento não oxidativo de metano.

A adição de íons Cu(II) aumentou a taxa de reação do catalisador Mo/H-ZSM-5, a estabilidade do catalisador e suprimiu a redução das espécies Mo e a desaluminação do suporte ZSM-5 (LI *et al.*, 1999). Os íons Cu(II) no catalisador Mo-Cu/H-ZSM-5 são facilmente reduzidos sob as condições de reação. A substituição parcial de H⁺ com íons Cu(II) suprime a formação de coque, além de mudar as propriedades do coque (LI *et al.*, 1999). O coque formado no catalisador Mo-Cu/H-ZSM-5 possui mais radicais e sua temperatura de oxidação é muito menor do que no caso daquele formado no catalisador Mo/H-ZSM-5.

Ru, Pt, W, Zr, Co, Fe e Cr podem aumentar a taxa de reação ou a estabilidade dos catalisadores na reação de desidroaromatização do metano, enquanto V, Li e P tem influência oposta (XU & LIN, 1999).

A adição de promotores ao catalisador Mo/H-ZSM-5 deve ser estudada para, tendo identificado os metais que melhoram as características da reação,

quantificar o teor ótimo a ser adicionado. A adição de um um promotor pode alterar a taxa de deposição de coque na reação de acoplamento não oxidativo de metano, e assim prolongar a vida útil do catalisador. O efeito deste segundo metal parece estar associado, em grande parte, com mudanças na acidez da zeólita.

2.3 Efeito da preparação e do pré-tratamento do catalisador

Catalisadores preparados por troca iônica entre vários TMI com a zeólita H-ZSM-5 apresentaram sempre uma taxa de reação menor do que os catalisadores preparados por impregnação incipiente (WECKHUYSEN *et al.*, 1998^a), atribuída às diferenças na acidez da zeólita e ao estado do íon do metal de transição. A baixa conversão de metano sobre materiais preparados por troca iônica no estado sólido pode ser explicada por comparação das regiões de hidroxilas das zeólitas, medidas por FTIR. Neste método de preparação, as bandas a 3610 cm^{-1} e 3670 cm^{-1} , respectivamente associadas à acidez Brønsted da zeólita e aos grupos hidroxila associados com as espécies alumínio extra-estrutural foram fortemente afetadas. Já pelo método de impregnação incipiente, a banda de 3745 cm^{-1} , atribuída aos grupos silanol terminais do retículo cristalino da zeólita diminuíram. Materiais preparados por troca iônica não possuem sítios ácidos de Brønsted após a calcinação, além dos íons metálicos estarem localizados predominantemente nos canais da zeólita. Para os catalisadores preparados por impregnação incipiente, os íons dos metais de transição estavam predominantemente localizados na superfície externa, provavelmente como pequenos grupos, ou um filme fino de óxido, e somente uma fração difundiu nos canais da zeólita onde eles substituem os prótons nos sítios ácidos de Brønsted.

Três bandas características da região de (OH) na zeólita H-ZSM-5 foram identificadas por FTIR: em 3740 cm^{-1} devida aos grupos silanol externos, em 3654 cm^{-1} devida aos grupos AlOH associados com alumínio extra estrutural, e em 3610

cm^{-1} devida aos sítios ácidos de Brønsted (ZHANG, J. *et al.*, 1998). A calcinação acima de 773 K causa atenuação de todas as três bandas devidas a hidroxilas; a calcinação acima de 973 K reduz a concentração de grupos hidroxilas a menos de 10% dos seus valores iniciais. A calcinação a 973 K não remove todos os sítios de Brønsted do catalisador; o que foi confirmado por medidas de espectroscopia de infravermelho de piridina quimissorvida, que mostrou acidez residual de Brønsted e Lewis nos catalisadores calcinados.

O tratamento de Mo-Zr/H-ZSM-5 em ar à 973 K levou a um decréscimo na área superficial específica BET e a um aumento no diâmetro médio dos poros do catalisador (WAND, L. *et al.*, 1997). A área superficial específica BET e o volume de poros também diminuíram com o tempo nesta temperatura, resultante da deposição de coque no catalisador. Além disso, a taxa de reação e a estabilidade do catalisador para esta reação diminuem com o aumento da temperatura de pré-tratamento do catalisador.

A ativação do metano é fortemente influenciada pela pré-redução dos catalisadores (WECKHUYSEN *et al.*, 1998^a). Os catalisadores pré-reduzidos com CO são sempre mais ativos, exceto para Fe/H-ZSM-5 preparado por impregnação incipiente. O tratamento com CO, embora necessário para reduzir os íons metálicos para o estado cataliticamente ativo, também influencia a dispersão dos íons do metal de transição. O tratamento com CO à 773 K resultou em um enriquecimento dos íons do metal de transição na superfície externa da zeólita, pois o CO, além de reduzir o íon metálico para o estado cataliticamente ativo, também influencia a dispersão do íon metálico. A água produzida durante os primeiros estágios da reação subsequente com metano pode reintroduzir os sítios ácidos de Brønsted no material preparado por troca iônica (WECKHUYSEN *et al.*, 1998^b).

A temperatura de redução também é importante, sendo que, o aumento da temperatura de redução para 1023 K resultou em um fraco incremento na seletividade da reação para benzeno. Entretanto, ambas atividade e seletividade decrescem a temperaturas de redução como 1000 K. As altas temperaturas de redução (1000 K) resultam em uma diminuição do tempo de indução inicial para os catalisadores preparados por impregnação. Para temperaturas de calcinação de

1173 K, observou-se um material cataliticamente inativo. Esta desativação pode ser devida à destruição do retículo cristalino e/ou condensação térmica dos sítios ácidos de Brønsted (WECKHUYSEN *et al.*, 1998^a).

O efeito do pré-tratamento redução ou oxidação de Mo/H-ZSM-5 contendo 2% p/p de Mo foi estudado (SHU *et al.*, 1999). No tratamento de redução, o catalisador foi primeiro aquecido em argônio a 973 K e então exposto a um fluxo de hidrogênio a 923 K por duas horas. No tratamento de oxidação, o catalisador foi aquecido sob fluxo de ar a 973K por 2 h. O período de indução para o catalisador oxidado foi cerca de duas vezes maior do que o observado para o catalisador reduzido. A atmosfera de ativação oxidativa resultou em uma alta conversão inicial do metano mas com baixa seletividade ao benzeno. A ativação oxidativa pode resultar numa extensão do período inicial para a aromatização, embora possa favorecer a dispersão de espécies Mo na superfície da zeólita por causa do aumento da mobilidade do MoO₃ próximo ao seu ponto de fusão (1068 K).

Além disso, a temperatura usada tanto para a calcinação como para o pré-tratamento do catalisador pode alterar o tipo e número de sítios ácidos ou a estrutura da zeólita. Por exemplo, se o teor de Mo na zeólita for maior do que 5%, as amostras pré-tratadas a 973 K desativam mais rapidamente que aquelas pré-tratadas a 873K. A calcinação entre 773 e 873 K e o pré-tratamento à 873 K resultam em catalisadores seletivos para a reação de ANOM.

Verifica-se que o período de indução inicial é influenciado pelo tipo de atmosfera de pré-tratamento. Na reação de ANOM não há oxigênio em fase gasosa e a atmosfera é redutora, devido à presença de metano e o produto hidrogênio. Assim, catalisadores reduzidos com H₂ têm um período de indução menor do que os catalisadores pré-tratados em atmosfera oxidante, onde o metal oxidado precisa ser reduzido antes pelo metano.

A velocidade espacial do metano também influencia a reação, sendo que a conversão de metano e a seletividade para benzeno aumentam com o decréscimo da mesma. A uma GHSV de 400 h⁻¹, a seletividade para benzeno foi 70% para uma conversão de metano de 6,8% sobre um catalisador 0,6% p/p

Fe/H-ZSM-5 (WECKHUYSEN *et al.*, 1998^a). A seletividade para C2-C3, principalmente etileno, decresce com o decréscimo da velocidade espacial. Segundo os autores, isto sugere que o etileno é o produto inicial de ativação do metano e que aromáticos como benzeno são formados por reação subsequente de etileno.

Várias composições sólidas foram avaliadas com catalisadores, visando alta reatividade, estabilidade e seletividade a compostos aromáticos. Modificações nos catalisadores, condições de preparação, pré-tratamento do catalisador e reação foram realizados. Alguns destes resultados podem ser vistos no Anexo 1.

2.4 Efeito da acidez da zeólita, da razão Si/Al e do tamanho das partículas

Reações catalisadas por ácidos de Brønsted são proporcionais ao conteúdo de prótons da zeólita desde que a acidez intrínseca permaneça inalterada, já que a concentração de prótons é proporcional a razão Al/Si. Assim, uma vez que a razão Al/Si excede um valor crítico $(Al/Si)_c$, a acidez intrínseca de um próton zeolítico começa a decrescer (Figura 2-4). Este efeito é dominante sobre o aumento do número de prótons e, como consequência, a taxa global da reação descrece. (MOLIJN *et al.*, (1993)).

Segundo WECKHUYSEN *et al.* (1998^a), a atividade catalítica é diretamente proporcional ao número de sítios ácidos de Brønsted. Estes são responsáveis pela oligomerização e conversão do etileno inicialmente formado em benzeno, tolueno e naftaleno. Os sítios ácidos mudam a distribuição de produtos desfavorável para a formação de etileno, para uma distribuição favorável para a formação de aromáticos.

Uma forte interação entre as espécies Mo e o alumínio estrutural na zeólita H-ZSM-5 foi observada utilizando ^{27}Al e ^{29}Si MAS-NMR (LIU *et al.*, 1997). Os autores sugeriram que, com o aumento do teor de Mo e da temperatura de

calcinação, a interação entre os átomos de Al e Mo aumenta a tal ponto que todo o alumínio da estrutura pode ser extraído por espécies Mo, formando uma nova fase cristalina $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. A estrutura da zeólita ZSM-5 colapsa sob condições extremas (teor de Mo de 15% e calcinação a 973 K), e a taxa de reação para a desidrogenação e aromatização do metano cai dramaticamente, sendo, portanto, prejudicial para a reação de desidroaromatização do metano sobre Mo/H-ZSM-5.

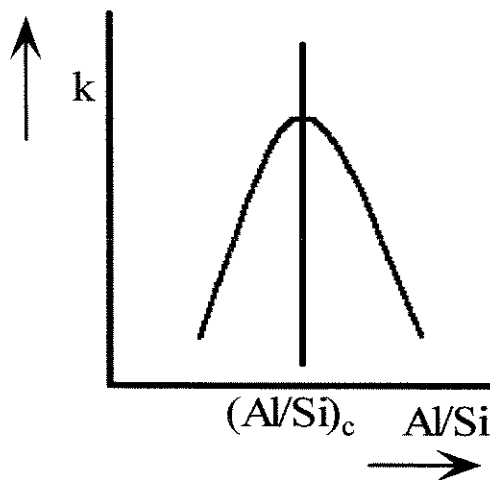
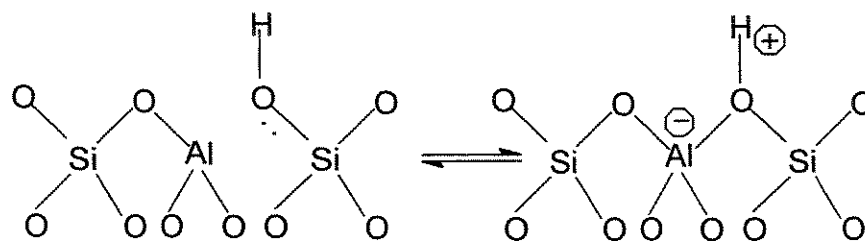


Figura 2-4- Dependência da reação ácida catalisada com a razão Si/Al

Fonte: MOLIJN *et al.* (1993).

A importância das funções ácidas na zeólita ZSM-5 para a aromatização de metano foi estudada com Cs-ZSM-5 em vez de Mo/H-ZSM-5 (SHU *et al.*, 1999). O primeiro suporte é básico devido à substituição dos sítios ácidos de Brønsted na ZSM-5 por íons Cs^+ básicos. Verificou-se que a aromatização não pode ser inicializada sobre Mo/Cs-ZSM-5 devido ao desaparecimento da função ácida no catalisador ao mesmo tempo que a deposição de espécies carbonáceas sobre íons molibdênio continua ocorrendo.

Ainda segundo os autores, a atividade catalítica de zeólitas ácidas ZSM-5 está freqüentemente relacionada à sua razão Si/Al. Isto é entendido considerando a origem dos sítios ácidos de Brønsted na H-ZSM-5, conforme o esquema seguinte:



A diminuição da razão Si/Al causa um aumento na acidez de Brønsted do catalisador devido a contribuição do [AlO₄]. Assim, tanto a conversão total de metano como a seletividade sobre Mo/H-ZSM-5 são maiores com uma menor razão Si/Al.

O tamanho das partículas também pode influenciar a reação. Por exemplo, a conversão de metano foi menor do que 8% quando partículas grandes (0,001651 a 0,0005 m) de catalisador foram utilizadas (SHU *et al.*, 1999). Testes com catalisadores com tamanho de partícula menor, cuja faixa de tamanho não foi identificada pelos autores, resultaram em uma conversão cerca de duas vezes maior, o que pode ser explicado considerando a importância dos canais no interior da zeólita ZSM-5. A difusão molecular dentro das partículas do catalisador poderia tornar-se limitante se partículas grandes fossem usadas.

Portanto, as características físico-químicas da zeólita utilizada como suporte para a reação de acoplamento não oxidativo de metano exercem influência na seletividade aos produtos de interesse e as condições de preparação do catalisador podem alterar estas propriedades, bem como a taxa de reação e a taxa de desativação do catalisador.

2.5 Depósitos carbonáceos

Em muitas reações que envolvem uma etapa de decomposição de um hidrocarboneto, a deposição de carbono é considerada a principal razão da desativação dos catalisadores (AVDEEVA *et al.*, 1999). A reação de

desidroaromatização de metano para benzeno sobre Mo/H-ZSM-5 é caracterizada por um período de indução, anterior a produção de benzeno, durante o qual Mo₂C é formado e há deposição de coque nos poros da H-ZSM-5. Modificações adicionais dos sítios contendo Mo, possivelmente envolvendo a desativação parcial por deposição de coque no Mo₂C, podem ser necessárias para criar sítios que convertam seletivamente CH₄ em hidrocarbonetos maiores (WANG, D. *et al*, 1997).

WECKHUYSEN *et al.* (1998^o) caracterizam por técnica de XPS o carbono da superfície formado durante a conversão de metano para benzeno sobre o catalisador Mo/H-ZSM-5. Os autores identificaram três espécies diferentes de carbono na superfície do catalisador. A primeira, tem uma energia de ligação (BE) C1s de 284,6 eV, devido ao carbono tipo grafítico e está presente principalmente no sistema de canais da zeólita. A segunda, tem energia de ligação (BE) C1s de 282,7 eV, devido ao carbono carbídico no Mo₂C e localizada principalmente na superfície externa da zeólita. A terceira, tem energia de ligação (BE) C1s de 283,2 eV, do tipo carbono deficiente em hidrogênio sp ou tipo pré-grafite, e está também localizada principalmente na superfície externa da zeólita, e sua quantidade aumenta com o aumento do tempo. O carbono tipo sp cobre gradualmente ambas a superfície da zeólita e a fase Mo₂C durante a ativação com metano e é responsável pela desativação do Mo/H-ZSM-5 durante a desidroaromatização do metano.

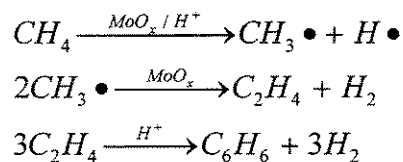
A deposição de espécies carbonáceas de metano sobre um catalisador de Mo/H-ZSM-5 tem uma contribuição importante para a alta conversão inicial do metano, o que foi corroborado pela mudança de cor do catalisador de branco para uma cor muito escura durante a reação (SHU *et al.*, 1999). A desativação gradual do catalisador na reação de acoplamento não oxidativo de metano pode ser atribuída, então, ao bloqueio dos canais da zeólita por depósitos de carbono, efeito semelhante ao que acontece com um carregamento excessivo de Mo da zeólita H-ZSM-5. Os autores sugerem que a oxidação do coque depositado nos poros do catalisador em uma corrente de ar poderia regenerar significativamente a atividade catalítica do Mo/H-ZSM-5 para a reação de desidroaromatização do metano.

A caracterização dos materiais carbonáceos depositados durante os diferentes estágios da reação por meio de uma técnica de temperatura programada (TPR ou NH₃-TPD) equipada com espectrômetro de massa e outras técnicas físicas e químicas são importantes para entender a sua natureza e o seu papel durante a reação (XU & LIN, 1999). O acúmulo de produtos aromáticos não dessorvidos e seu papel na desativação do catalisador pode ser investigado também por TPO (SCHUURMAN & MIRODATOS, 1997).

O depósito de materiais carbonáceos durante a desidroaromatização de metano pode ser considerado o principal obstáculo para o entendimento da reação e o desenvolvimento do processo industrial, sendo necessária uma investigação aprofundada sobre a natureza dos depósitos carbonáceos e seu papel na reação. A possível reutilização do catalisador desativado por regeneração com ar é uma alternativa para a viabilização do uso industrial do catalisador.

2.6 Sítios ativos (ou fases ativas) e mecanismo de reação

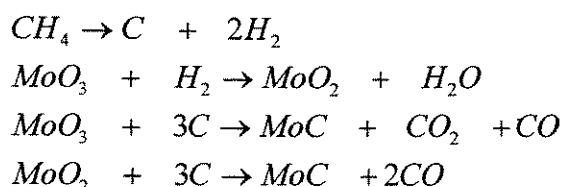
Segundo CHEN *et al.* (1995), existe um efeito sinérgico entre as espécies óxido de molibdênio e os sítios ácidos da H-ZSM-5. Os autores propuseram um possível esquema de reação de ANOM como sendo:



Numa primeira etapa, a ativação do metano para formar radicais livres CH₃• ocorre via uma ação conjunta entre MoO_x e os sítios ácidos de Brønsted. Os radicais CH₃• podem dimerizar para formar etano e então etileno facilmente. Finalmente, o etileno aromatiza para benzeno com a adição de prótons da H-ZSM-5.

Os autores não deixam claro, mas acredita-se que os radicais livres $\text{CH}_3\bullet$ desta reação estejam em fase gasosa.

A reação de metano sobre o catalisador de Mo-Zr/H-ZSM-5 à temperaturas elevadas inicia com formação de CO_2 e CO , sendo C_6H_6 , C_2H_4 e C_2H_6 formados somente após o desaparecimento de produtos CO_x (WANG, L. *et al.*, 1997). A formação de óxidos de carbono não pode ser atribuída simplesmente à redução de MoO_3 por metano. A transformação da fase Mo ocorre na primeira etapa da reação de metano no catalisador, sendo um pré-requisito para a formação de aromáticos e hidrocarbonetos C2. A nova fase ativa de Mo é possivelmente o carbeto de molibdênio e a sua formação durante a transformação não oxidativa de metano para aromáticos e C2 foi sugerida como sendo (WANG, L. *et al.*, 1997):



Medidas de XPS dos catalisadores Mo/H-ZSM-5 sugerem que, durante o período de indução, CH_4 reduz os íons Mo^{+6} originais na zeólita para Mo_2C acompanhado da formação de depósitos carbonáceos (WANG, D. *et al.*, 1997). Possivelmente as espécies Mo_2C estão altamente dispersas na superfície externa e as espécies Mo parcialmente reduzidas estão localizadas nos canais da zeólita. A ativação do metano então inicia nestes canais contendo Mo, provavelmente sítios carbetos, para produzir etileno como único produto primário. Então a reação secundária levando a aromáticos e outros hidrocarbonetos maiores ocorre totalmente nos sítios ácidos sem a ajuda das espécies Mo. Os autores encontraram que a pré-formação de Mo_2C no suporte H-ZSM-5, sem depósito de coque, pode não eliminar completamente o período de indução. Isto sugere que a superfície limpa do Mo_2C poderia ser muito mais reativa para formar hidrocarbonetos grandes e assim, uma superfície Mo_2C modificada por coque poderia ser a espécie ativa na formação de etileno.

Medidas de XPS em um catalisador 4% Mo/H-ZSM-5 indicam que uma fase de carbeto de molibdênio é formada nos catalisadores ativos para a conversão de metano, e que o período de indução observado na produção de hidrocarbonetos maiores é devido a esta reação (ZHANG, J. *et al.*, 1998). Durante o pré-tratamento à temperaturas maiores que 900 K o molibdênio inicialmente presente na superfície externa da zeólita migra para os poros da zeólita, reagindo com os sítios ácidos de Brønsted removendo o alumínio do retículo cristalino e gerando, ao menos em parte, uma fase de molibdato de alumínio. Durante a calcinação em ar a 973 K a fase carbeto pode ser completamente oxidada e produzir espécies molibdênio móveis que por sua vez formam o íon heptamolibdato. Misturas calcinadas em hélio contém ainda quantidades significativas de oxigênio que são móveis. A baixa atividade de Mo₂C não suportado e a predominância de etano como produto de reação revelam a importância da fase carbeto de molibdênio e sítios ácidos de Brønsted dentro dos poros da zeólita para atingir uma atividade ótima. O possível papel da acidez de Lewis não pode ser desconsiderado, entretanto, dadas as altas concentrações de alumínio extra rede detectadas por NMR nos catalisadores usados.

KIM *et al.* (2000), observaram a formação de dímeros (Mo₂O₇)⁻² durante o tratamento em ar de um catalisador MoO₃/H-ZSM-5 entre 773 e 973 K. A quantidade de água desorvida durante a troca e o número de prótons residuais, medidos por técnica de D₂-OH, mostraram que cada espécie Mo⁺⁶ substitui 1.1 (+/- 0.1) prótons na zeólita H-ZSM-5, para razões Mo/Al <0.37. Quando a quantidade de Mo excede a requerida para formar a bicamada de MoO_x na superfície externa da zeólita (Mo/Al≅0.5), MoO_x sublima ou forma Al₂(MoO₄)₃ com a extração de Al extrutural. O Al₂(MoO₄)₃ é reduzido vagarosamente resultando em baixas taxas de reação de CH₄. A taxa de síntese de hidrocarbonetos entre 930 e 973 K aumenta a medida que os dímeros de MoO_x são reduzidos e carburizam durante as reações com metano. Cerca de 2.5 átomos de O por Mo (+/-0.1) são removidos como CO, CO₂ e H₂O durante a ativação, sugerindo que todo o oxigênio, menos o da estrutura da zeólita, é removido durante a ativação. Os autores não detectaram a formação de hidrocarbonetos durante a remoção inicial de cerca de um O por Mo, mas a taxa de formação de etileno, benzeno,

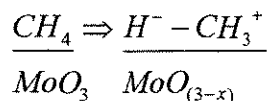
naftaleno e H_2 aumentou quando grandes quantidades de O foram removidos durante a reação. A reação de CH_4 requer a ativação inicial de CH_4 em MoO_x , mas com a retenção de átomos de carbono para formar MoC_x . Estes MoC_x então ativam ligações C-H e os hidrocarbonetos formados desorvem, que então oligomerizam e ciclizam via caminhos bifuncionais rápidos nos sítios H^+ e MoC_x dentro dos canais da ZSM-5.

Estes resultados sugerem que a fase ativa para a reação de desidroaromatização do metano deve ser o carbeto de molibdênio. Esta fase é identificada por XPS e formada durante o período inicial da reação. Porém, somente o carbeto de molibdênio não suportado não é seletivo para a reação de desidroaromatização, ressaltando a influência dos sítios ácidos da zeólita. A redução das espécies MoO_x originais pode ser confirmada pelos produtos obtidos, por cromatografia gasosa. No período inicial da reação, a presença de CO_x é observada, e quando todo o oxigênio do MoO_x é consumido, não há mais produção de CO_x . A partir deste período é que observam-se outros produtos de reação.

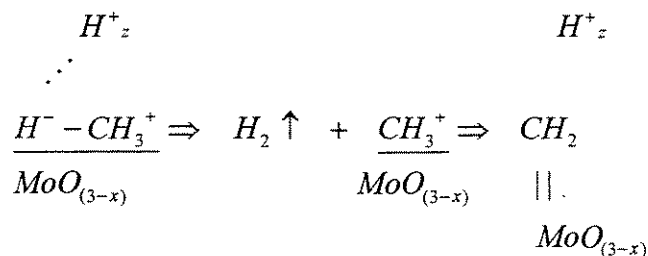
Outros autores sugerem que, além do carbeto de molibdênio, outros compostos compõem a fase ativa para a reação. SOLYMOSI *et al.* (1997), examinaram o comportamento catalítico de Mo_2C suportado e não suportado e concluíram que, além de Mo_2C , a presença de óxidos de Mo, era também necessária para a ativação do metano e para a promoção da formação de etileno de fragmentos de CH_x . SCHUURMAN & MIRODATOS (1997), em experimentos SSITKA com hidrogênio como marcador e SSITKA com carbono como traçador também sugerem uma fase ativa composta de Mo_2C e MoO_x .

Através das reações realizadas só com H-ZSM-5 ou com Mo não suportado, verifica-se que ambos o metal e os sítios ácidos do catalisador exercem papéis fundamentais na reação. O Mo possivelmente é o responsável pela formação de etileno e os sítios ácidos da zeólita ciclizam e aromatizam o etileno a benzeno. Assim, pode-se considerar o catalisador Mo/H-ZSM-5 como uma catalisador bifuncional.

SHU *et al.* (1997) sugeriram que o intermediário da reação é o etileno, que depois polimeriza para formar benzeno, segundo uma seqüência de etapas. Primeiro, uma das ligações C-H é polarizada pelas espécies $MoO_{(3-x)}$ presentes nos canais da H-ZSM-5, de acordo com



Em seguida, o CH_4 polarizado reage com um sítio ácido de Brønsted (H_z^+), que forma um intermediário do tipo carbeno de molibdênio,

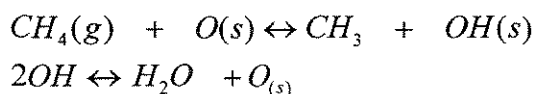


O carbeno de molibdênio, $\frac{CH_2}{MoO_{(3-x)}}$, dimeriza para produzir C_2H_4 .

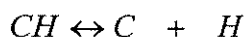
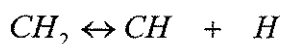
Finalmente, o C_2H_4 aromatiza nos sítios ácidos e nos sítios contendo Mo para produzir C_6H_6 e $C_{10}H_8$.

SZÖKE & SOLYMOSI (1996) propuseram um mecanismo de reação para a conversão de metano em hidrocarbonetos maiores utilizando um catalisador $K_2MoO_4/H-ZSM-5$, como segue:

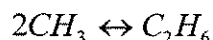
1) A primeira etapa na conversão do metano é sua ativação que poderia ser um processo de desidrogenação oxidativa:



2) Esta etapa é seguida pela decomposição de CH_3 para carbono:



3) Paralelamente, a recombinação de CH_3 pode também proceder, gerando etano:



Os autores consideraram que o acoplamento de espécies CH_2 foi o principal caminho de reação na produção de etileno. Além disso, os autores observaram a formação de Mo_2C no catalisador por XPS e consideraram esta espécie como sítio ativo. Porém, observa-se diferenças deste catalisador em relação ao catalisador $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$. A máxima conversão do metano foi observada entre 10 a 15 minutos de reação, assim como a maior seletividade a benzeno e existe um período de indução muito curto, ao contrário do que acontece na reação com $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$.

Para investigar o mecanismo de formação de benzeno, SOLYMOSY & SZÖKE (1998), procederam a reação de etano em $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$ e verificaram a alta atividade do $\text{Mo}_2\text{C}/\text{H-ZSM-5}$ formado na produção de etileno, que é aromatizado nos sítios ácidos da H-ZSM-5 .

MÉRIAUDEAU *et al.* (1999), variando o tempo de contato na reação de ANOM com um catalisador $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$, identificaram, por cromatografia gasosa, picos relativos a C_2H_4 e C_2H_6 e uma pequena quantidade de acetileno. Os autores propuseram, então, que acetileno poderia ser o produto primário da reação. Uma vez formado, o acetileno poderia ser hidrogenado sobre Mo_2C a C_2H_4 ou trimerizado a benzeno sobre Mo_2C ou sobre os sítios ácidos de Brönsted.

A identificação do produto primário da reação é importante para a determinação do mecanismo de reação, porém ainda não há um consenso sobre qual é o produto primário. A fase ativa para a reação, possivelmente MoC ou

Mo₂C também não foi claramente identificada. Além disso, os mecanismos citados, em particular sobre os caminhos das reações elementares, são especulativos.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo descreve a parte experimental que consiste da preparação e caracterização dos catalisadores, descrição da instalação e suas condições operacionais para o teste catalítico da reação de acoplamento não oxidativo de metano e a metodologia de cálculo das respostas.

3.1 Preparação dos catalisadores

As três zeólitas foram fornecidas pela Petrobrás, codificadas como PP0547, SD5900 e SD50229, com razão Si/Al, respectivamente, de 19, 28 e 40. A amostra PP0547 é uma zeólita Y e as outras duas amostras são zeólitas ZSM-5, conforme indicam análises de difração de raio-X e infravermelho.

3.1.1 Obtenção da forma ácida das zeólitas a partir da forma sódica

A obtenção da forma ácida das zeólitas a partir da forma sódica foi feita por troca iônica com uma solução aquosa de nitrato de amônio¹, NH_4NO_3 , 1M em uma proporção de 10g de zeólita para cada 300 mL de solução de NH_4NO_3 (WECKHUYSEN *et al*, 1998^a) a 353 K por 12 h. Em seguida os sólidos foram secados a 383 K por 12 h e calcinados em ar estático a 773 K por 5 h. O teor de sódio residual antes e após a troca da forma Na-ZSM-5 para a forma H-ZSM-5 não foi analisado.

¹ NH_4NO_3 Nuclear com teores máximos de impurezas: 0.0005% de Cl, 0.0005% de metais pesados (como Pb), 0.005% de material insolúvel, 0.0002% de Fe, 0.0005% de PO_4 e 0.002% de SO_4 .

3.1.2 Adição da fase ativa

A introdução da fase ativa nas zeólitas foi realizada pelo método de impregnação incipiente. Primeiro, determinou-se o volume necessário para a saturação dos poros. Para tanto, goteja-se água em uma quantidade conhecida de zeólita, previamente seca e calcinada até que o excesso de água nos poros da zeólita é percebido visualmente. Os resultados são apresentados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1-Capacidade de adsorção dos suportes

Zeólita	Volume de água por grama de zeólita até o ponto úmido/cm ³
Y (Si/Al=19)	1,0
H-ZSM-5 (Si/Al= 28)	0,9
H-ZSM-5 (Si/Al= 40)	0,8

Com os valores do volume poroso, calculou-se a concentração da solução precursora necessária para atingir um teor de 3% em peso de Mo para os três catalisadores. O sal precursor utilizado foi o heptamolibdato de amônio² ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) e o pH das soluções foi observado como sendo em torno de 5,15. O teor de molibdênio no catalisador final foi assumido como sendo 3% em peso e não foi separadamente analisado.

Os sólidos foram então secados em estufa a 353 K por 12 h. Em seguida os sólidos foram calcinados em ar estático a 773 K por 6 h. Os sólidos foram armazenados então em frascos guardados em dessecador até o momento de sua utilização.

² (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O P.A. Merck, lote A978782 742, com pureza mínima de 99% e teores máximos de impurezas: 0.0005% de Cl, 0.002% de NO₃, 0.0005% de PO₄, 0.005% de SO₄, 0.001% de Cu, 0.0005% de Fe, 0.001% de Pb e 0.02% de Mg.

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Determinação do diâmetro médio das partículas

A determinação do diâmetro médio das partículas foi realizada em um equipamento LA-900 (Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer) marca HORIBA Ltd., localizado no Laboratório de Biosseparação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O diâmetro médio e a distribuição das partículas foram medidos para as três zeólitas antes da introdução da fase ativa, através da suspensão do material em água destilada por técnica de espalhamento de luz. Os dados foram analisados no LA-900 (Program Operation COMPAQ) marca HORIBA Ltd.

3.2.2 Difração de raios-X

A difração de raio-X das zeólitas antes da introdução de Mo e após a sua introdução antes da reação foi efetuada em um difratômetro de raio-X da marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050, localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Realizou-se uma varredura contínua utilizando a metodologia do pó, entre os ângulos de 5 e 50°, com uma velocidade de 0,020°s⁻¹, utilizando-se uma incidência de radiação K α -Cu de comprimento de onda $\lambda=1,5506 \times 10^{-10}$ m. Os dados obtidos foram analisados e tratados no programa PC-APD versão 4.0 (windows software for automated powder diffraction, 1994).

3.2.3 Adsorção de nitrogênio

As medidas da área superficial BET, do volume de poros e do diâmetro médio de poros das zeólitas antes da introdução de Mo e após a sua introdução antes da reação foram realizadas em um equipamento de adsorção volumétrica

marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Cerca de 0,200g das amostras foram pré-tratadas em mufla por 5 h a 500 K e, posteriormente, as amostras foram tratadas a 600 K sob vácuo de 1×10^{-1} mbar. Quando a pressão de 3 mbar foi atingida, iniciou-se um aquecimento a 600 K e o material foi mantido nestas condições por 2 h antes de se iniciar a medida da isoterma de adsorção de N_2 .

3.2.4 Infravermelho dos catalisadores calcinados

As medidas de infravermelho das zeólitas após a introdução de Mo antes da reação foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR-ATR Protégé 460, marca Nicolet, com comprimento de onda do infravermelho $\lambda=633$ nm, localizado no Laboratório de Propriedades Coloidais e Reológicas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Cerca de 0,200 g de cada amostra foi calcinada a 773 K por 5 h e mantida em estufa por 12 h a 353 K. O material foi depositado sobre um cristal de seleneto de zinco e a medida foi registrada entre 400 e 1400 cm^{-1} .

3.2.5 Quimissorção de Oxigênio

A quimissorção foi realizada em um equipamento Micromeritics ASAP 2010C de acordo com o método de OYAMA *et al.* (1989), e a temperatura de 650 K foi utilizada para a redução com H_2 e para a análise de O_2 . A programação da análise foi a seguinte: evacuação a 373 K por 15 minutos, evacuação a 650 K por 60 minutos, redução com H_2 a 650 K por 120 minutos, evacuação a 650 K por 60 minutos e finalmente a análise na temperatura de 650 K. Cerca de 0,5 g das amostras 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 e Si/Al=28 foram utilizadas nas análises. A quimissorção de O_2 não foi realizada para o catalisador 3Mo/H-Y.

3.3 Instalação Experimental

A linha reacional possui entrada para três gases através de um painel onde estão instaladas para cada gás uma válvula globo de aço inox, uma válvula agulha para um ajuste preciso das vazões e um manômetro Norgren. O painel é conectado aos cilindros de hélio (White Martins 5.0 analítico), hidrogênio (Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da UNICAMP, pureza mínima de 99,999%) e metano (White Martins, pureza mínima de 99,95%), situados em uma construção fora do laboratório, através de linhas de cobre com diâmetro de 1/4" (Figura 3-1).

Utilizou-se um reator de quartzo em U com 8 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento com três válvulas abre/fecha de Teflon, onde é possível interromper o fluxo do reator e utilizar o "by-pass" para a quantificação inicial dos reagentes. Externo ao reator e na altura do leito catalítico foi colocado um termopar tipo K (níquel-cromo/ níquel-alumínio) controlado por um medidor e controlador de temperatura PID da marca *Coel*, modelo LTDI. A saída do reator é conectada a uma linha de cobre (1/8") .

Os gases reacionais são enviados para o cromatógrafo CG 35, equipado com uma coluna Porapak Q e uma coluna peneira molecular, um detetor de condutividade térmica e válvulas injetoras de amostras de seis vias com laço de volume fixo (looping) de 1,82 mL (Porapak Q) e 1 mL (Peneira Molecular). Os dados são enviados e analisados pelo programa computacional fornecido pela Borwin (Borwin TM, 1994).

3.4 Condições Operacionais

3.4.1 Ativação do catalisador

O catalisador foi ativado "*in situ*" antes da reação de ANOM. O catalisador foi aquecido em fluxo de He até 473 K e mantido nesta temperatura por 20

minutos. Em seguida, o catalisador foi aquecido em He até 873 K e posteriormente em uma mistura de He e H₂ nesta temperatura por 30 minutos.

3.4.2 Reação de acoplamento não oxidativo de metano

Após a ativação do catalisador, metano foi introduzido no reator a 973 K. Para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 e Si/Al=28, os testes catalíticos foram feitos em três diferentes velocidades espaciais de metano (1500, 2100 e 2700 mL/gh) e utilizou-se cerca de 0,2 g de catalisador. Para o cálculo das velocidades espaciais, considerou-se a vazão de metano medida a 298 K e 1 bar. A adição de co-reagente foi testada como sendo 10% v/v, 20% v/v e 40% v/v de H₂, em relação à vazão de metano. Foram realizados também testes onde foram adicionados 50% v/v e 75% v/v de He, em relação à vazão total (a velocidade espacial de metano foi de 1500 mL/gh). Foram realizados experimentos a 923 K e 1023 K na velocidade espacial de metano de 1500 mL/gh, onde somente metano foi utilizado como reagente. Na reação a 1023 K utilizou-se somente 0,02 g de catalisador. Ensaios de desativação foram feitos para estes dois catalisadores e para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 foram feitos testes de regeneração por passagem de O₂ e reações com o catalisador regenerado. Para o catalisador 3Mo/H-Y foi feita reação na velocidade espacial de metano de 1500 mL/gh e reação com adição de 40%v/v de H₂ nesta velocidade espacial. O ponto referente ao tempo zero da reação (primeiro ponto analisado por cromatografia), foi considerado como sendo o instante em que foi atingida a temperatura de reação, em todos os casos.

3.4.3 Condições do Cromatógrafo

O detetor de condutividade térmica foi mantido a 500 K, o vaporizador a 400 K e a coluna cromatográfica a 363 K nos primeiros 10 min e a 453 K no tempo restante (20 min). Essa variação de temperatura foi feita com rampa de aquecimento da CG e mostrou-se necessária para uma boa separação e identificação dos produtos obtidos. Hélio foi utilizado como gás de arraste, num

fluxo de $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A válvula de injeção foi mantida a temperatura ambiente e foi aberta por 40 s para a entrada dos produtos de reação.

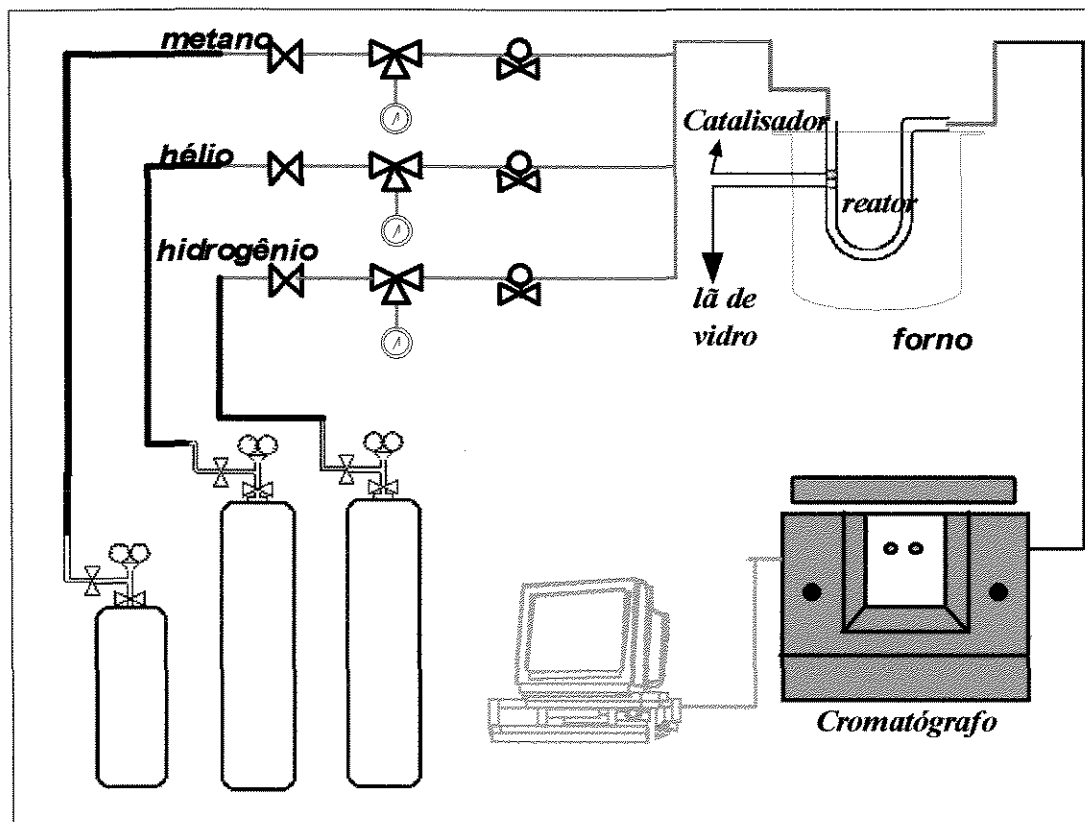


Figura 3-1- Esquema da instalação experimental

A curva de calibração da área em função do número de mols foi realizada para todos os componentes da reação de ANOM (Tabela 3-2). Através das áreas registradas pelo programa BORWIN™ e das curvas de calibração, calculou-se a quantidade em moles dos componentes da reação. Os componentes benzeno e água foram calibrados em solução, considerando-se o número de mols contidos no volume injetado. Os demais componentes, em fase gasosa, foram calibrados considerando o número de mols contidos no volume do looping das colunas (PorapaK Q ou Peneira Molecular).

Tabela 3-2- Curva de calibração dos componentes segundo a equação $Y=aX+b$, onde Y é a concentração em mols do componente e X a área do pico em μV . min.

Composto	Curvas de Calibração			
	Porapak Q	R ²	Peneira Molecular	R ²
Metano	$Y=5 \times 10^{-11} \times X - 5 \times 10^{-7}$	0,9996	-	-
Hidrogênio	$Y=2 \times 10^{-9} \times X + 5 \times 10^{-8}$	0,9994	-	-
Dióxido de Carbomo	-	-	$Y=7 \times 10^{-11} \times X + 3 \times 10^{-9}$	0,9903
Eteno	$Y=3 \times 10^{-11} \times X + 2 \times 10^{-8}$	0,9989	-	-
Etano	$Y=3 \times 10^{-11} \times X - 2 \times 10^{-8}$	0,9999	-	-
Propano	$Y=3 \times 10^{-11} \times X - 1 \times 10^{-8}$	0,998	-	-
Propeno	$Y=3 \times 10^{-11} \times X - 1 \times 10^{-8}$	0,9997	-	-
Benzeno	$Y=2 \times 10^{-11} \times X - 6 \times 10^{-9}$	0,9999	-	-
Água	$Y=4 \times 10^{-11} \times X + 8 \times 10^{-8}$	0,9996	-	-

3.5 Cálculo das respostas

A conversão de metano foi calculada como sendo o número de mols de entrada menos o número de mols de saída dividido pelo número de mols de entrada, conforme a Equação (1).

$$X_i = \left(\frac{N_0 - N_i}{N_0} \right) 100 \quad (1)$$

A seletividade aos produtos foi calculada conforme a Equação (2). Naftaleno sólido foi observado na saída do reator e foi calculado por balanço de hidrogênio, pois o coque formado nesta reação é pobre em hidrogênio. Isto foi verificado nos testes de regeneração do catalisador por passagem de O₂, onde não foi verificada a formação de água por cromatografia. O hidrogênio não foi incluído nos cálculos de seletividade.

$$S_j = \left(\frac{n_j}{n_j + n_k + \dots + n_n} \right) 100 \quad (2)$$

onde n é o número de mols de produto formado.

A taxa de reação foi calculada pela Equação (3).

$$-r_{CH_4} = \left(\frac{Q \times X_{CH_4}}{m_{cat.}} \right) \quad (3)$$

Onde Q é a vazão de alimentação de metano em molss⁻¹ e m_{cat} é a massa do catalisador em g. A taxa de reação é expressa em mols s⁻¹ g_{cat}⁻¹.

A taxa de giro (TOR [s⁻¹]) foi calculada conforme a Equação (4).

$$TOR = \frac{r(\text{mols} \times \text{s}^{-1} / \text{g}_{cat})}{N_{O_2}(\text{mols} / \text{g}_{cat}) \times 2} \quad (4)$$

A energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A₀) foram definidos através da equação da taxa de reação, Equação (5).

$$-r = k(T) \prod_i C_i^{\alpha_i} \quad (5)$$

Onde $k(T) = A_0 \left[\frac{-E_a}{RT} \right]$

Como as concentrações dentro do reator sofreram pouca variação, o produtório das concentrações foi incorporado ao valor de A₀. Assim, a Equação (5) foi simplificada e a taxa de reação foi expressa conforme a Equação (6).

$$-r = A \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (6)$$

$$\text{Onde: } A = A_o \prod_i C_i^{\alpha_i}$$

Um gráfico de $\ln(-r_{CH_4} \text{ (mols s}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}\text{)})$ versus $1/T$ foi feito e A foi obtido em $\text{mols s}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$ e E_a em kJmol^{-1} .

A fração de átomos expostos (F_{ae}) foi calculada através dos dados obtidos na quimissorção pela Equação (7).

$$F_{ae} = \frac{((\text{mols } O_{2ads}) \times 2) / g_{cat}}{(\text{mols } Mo) / g_{cat}} \quad (7)$$

A estimativa da ordem de reação foi feita pela Equação (8).

$$-r_{CH_4} = k \times P_{CH_4}^{\alpha} \times P_{H_2}^{\beta} \quad (8)$$

$$\text{Onde } P_{CH_4} = P_T \times x_{CH_4}; P_{H_2} = P_T \times x_{H_2}$$

Linearizando a Equação (8), obtem-se (9)

$$\ln(-r_{CH_4}) = \ln k + \alpha \ln P_{CH_4} + \beta \ln P_{H_2} \quad (9)$$

Os termos da Equação (9) foram denominados como segue, para a obtenção da Equação (10).

$$\ln(-r_{CH_4}) = y; \ln k = a_0; \alpha = a_1; \ln P_{CH_4} = x_1; \beta = a_2; \ln P_{H_2} = x_2$$

$$y = a_0 + a_1 \times x_1 + a_2 \times x_2 \quad (10)$$

Ao, a_1 e a_2 foram obtidos pela resolução do sistema de equações:

$$\begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_2 \\ 1 & x_1' & x_2' \\ 1 & x_1'' & x_2'' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}$$

O coeficiente de desativação foi calculado para um modelo de desativação de primeira ordem (Equação (11)), através de um gráfico de $-\ln(a)$ versus tempo. O coeficiente de desativação corresponde ao coeficiente angular da reta obtida.

$$a = e^{-t} \quad (11)$$

$$\text{Onde } a = \frac{-r_{CH_4}}{-r_{CH_4}(t=0)}$$

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores por difração de raio-X, adsorção de nitrogênio, espectroscopia de infravermelho e quimissorção de oxigênio, além da determinação do diâmetro das partículas. Também são discutidos os resultados obtidos nos testes catalíticos da reação de acoplamento não oxidativo de metano.

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Determinação do diâmetro médio das partículas

A medida do diâmetro médio das partículas foi realizada por técnica de espalhamento de luz, pois a análise granulométrica por peneiramento é insatisfatória para partículas de diâmetros abaixo de 80 μm . As três zeólitas podem ser classificadas como pós (GOMIDE, 1983) e apresentam diâmetros de partículas diferentes entre si. A distribuição dos diâmetros das partículas pode ser vista na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Diâmetros médios das partículas das três zeólitas utilizadas

Zeólita	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão (μm)
Y (Si/Al=19)	12,95	5,80
ZSM-5 (Si/Al= 28)	4,33	1,64
ZSM-5 (Si/Al= 40)	28,77	12,14

A zeólita ZSM-5 com razão Si/Al=40 apresenta uma pequena fração das partículas com diâmetros da ordem de 1 μm . Apesar das partículas utilizadas nos testes catalíticos serem pequenas, o efeito da perda de carga foi desconsiderado,

em função das vazões utilizadas serem baixas, o que não provoca aumento significativo das pressões no sistema.

4.1.2 Difração de raio-X

Comparando-se os difratogramas reportados por Zhang, C. *et al.* (1998) para diversas zeólitas, dentre elas as zeólitas Y e ZSM-5 com os difratogramas da Figura 4-1 nota-se a diferença entre a zeólita Y e as duas zeólitas ZSM-5 utilizadas neste trabalho.

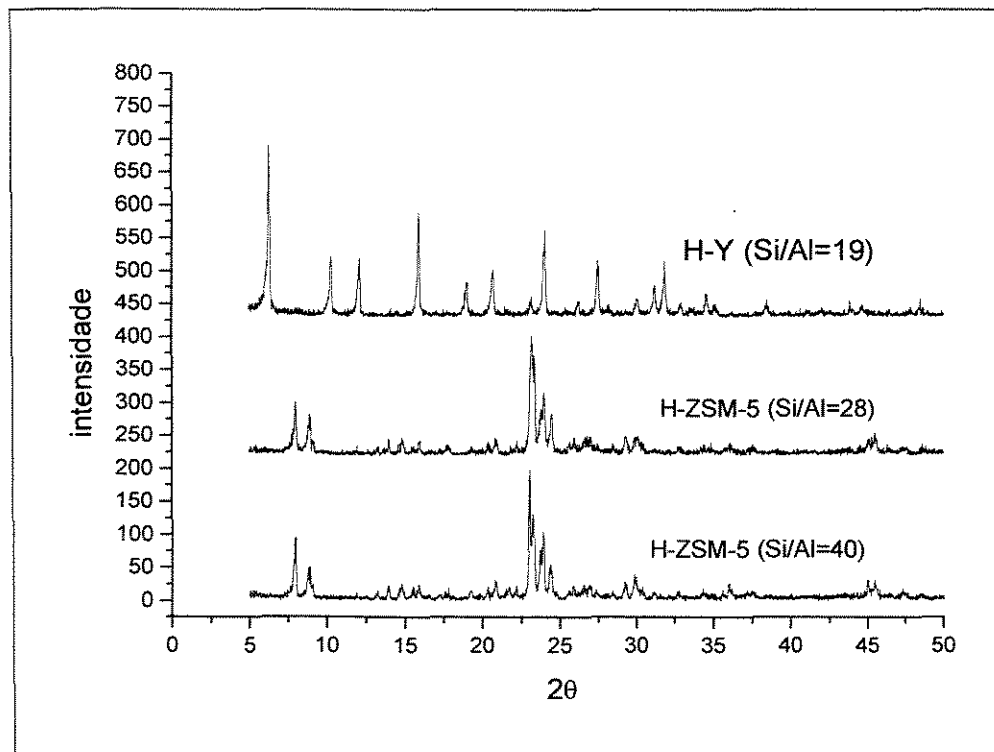


Figura 4-1- Difratogramas de raio-X das três zeólitas

Nos difratogramas de raio-X antes da impregnação do molibdênio, observou-se somente a fase cristalina característica de zeólitas, para as três amostras. Após a impregnação do molibdênio, não houve aumento significativo na intensidade dos picos, em relação às zeólitas sem molibdênio (Figura 4-2),

demonstrando que não há formação de partículas grandes ou aglomerados de partículas (contaminação de fase secundária). Somente cristalitos maiores do que ~5 nm podem ser detectados por difração de raio-X mas a formação de estruturas tridimensionais de MoO_3 de tamanho menor podem ocorrer (A. de Lucas *et al.*, (2000)). Porém, somente uma fase foi observada quando o teor de metal era menor do que 5% (Chen *et al.*, 1995), como nas amostras utilizadas neste trabalho. Em amostras com teores de molibdênio maiores que 10%, cristais de trióxido de molibdênio e espécies óxido de polimolibdênio foram observadas. Uma nova fase cristalina ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) foi observada para as zeólitas impregnadas com um teor de molibdênio de 15% e temperatura de calcinação de 973 K (Liu, W. *et al.*, 1997). Assim, as amostras preparadas neste trabalho parecem ter as espécies molibdênio bem dispersas na superfície ou localizadas nos canais das zeólitas.

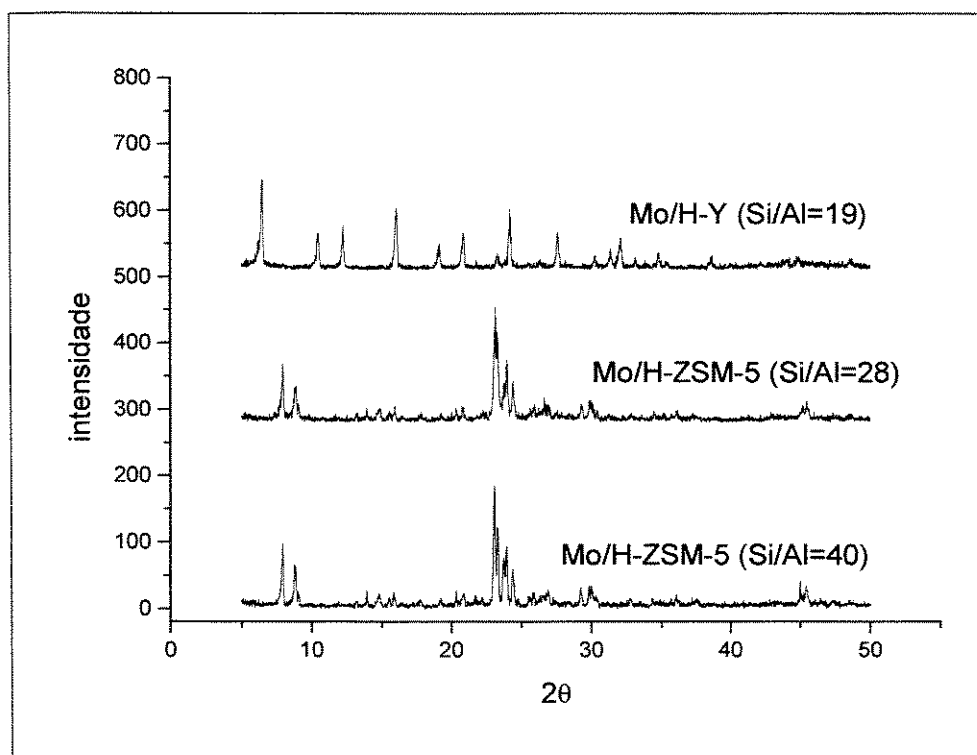


Figura 4-2- Difractogramas de raio-X dos catalisadores após impregnação com Mo 3% p/p.

4.1.3 Infravermelho dos sólidos calcinados

Conclusões similares às obtidas com a análise de difração de raio-X podem ser obtidas através da análise dos espectros de infravermelho. Os espectros de infravermelhos obtidos para os dois catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 são semelhantes entre si. Para o catalisador 3Mo/H-Y observam-se bandas em 831 e 731 cm^{-1} (Figura 4-3), características de uma zeólita Y e que não estão presentes nas zeólitas ZSM-5. Os máximos de absorção das principais bandas do espectro de infravermelho para os catalisadores de Mo/H-ZSM-5, heptamolibdato de amônio e trióxido de amônio são apresentados para efeito de comparação (Tabela 4-2) (Chen *et al.*, 1995). Estas duas últimas espécies só aparecem nos espectros de infravermelho dos catalisadores impregnados com molibdênio, assim como nos difratogramas de raio-X, quando o teor de metal é superior a 10% p/p.

Tabela 4-2 -Bandas de infravermelho atribuídas às espécies heptamolibdato de amônio e trióxido de molibdênio

Espécies	Bandas de absorção (cm^{-1})
Heptamolibdato de amônio	921, 896, 843, 655, 581 e 474
Trióxido de molibdênio	996, 869, 824 e 564

Fonte: CHEN *et al.* (1995),

Assim, nos catalisadores utilizados neste trabalho, impregnados com 3% p/p de metal, não verifica-se cristais isolados de trióxido de molibdênio e óxidos de polimolibdênio (Figuras 4-3, 4-4 e 4-5).

4.1.4 Adsorção de nitrogênio

Comparando-se os sólidos após a impregnação com Mo com os mesmos sólidos antes da impregnação, observa-se uma diminuição da área superficial BET

e do volume total de poros, e um aumento do diâmetro médio de poros para as três amostras (Tabela 4-3).

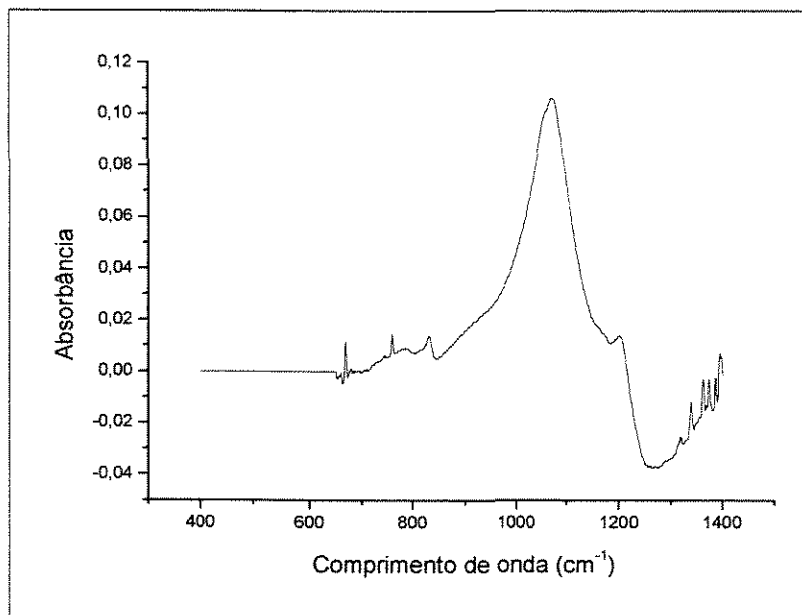


Figura 4-3 - IR do catalisador Mo/H-Y (Si/Al=19)

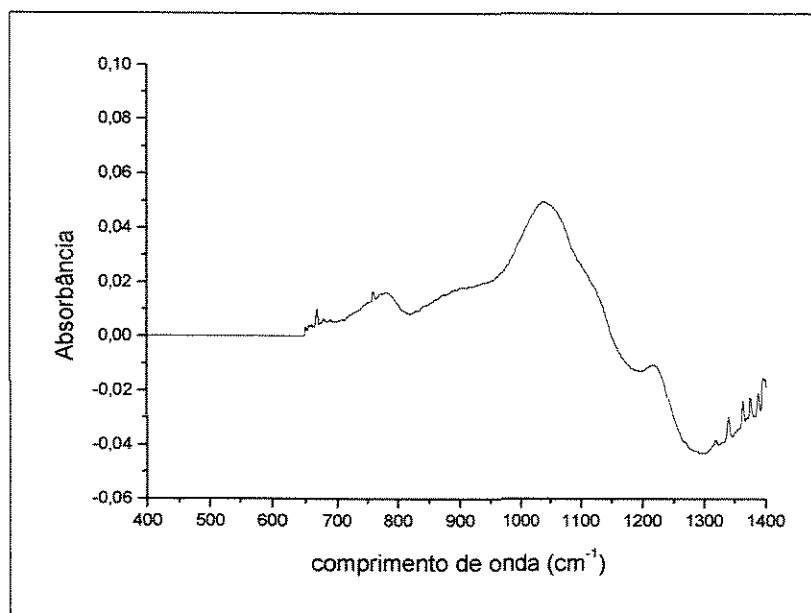


Figura 4-4-IR do catalisador Mo/H-ZSM-5 (Si/Al=40)

Este fato ocorre devido ao bloqueio dos poros de menor diâmetro. Apesar das zeólitas serem sólidos microporosos, elas apresentaram histerese, sugerindo que os sólidos contêm uma porção de mesoporos. Em geral, mesoporos são formados em sólidos microporosos pelos cristais arranjados de forma aleatória durante o processo de cristalização da zeólita (Breck, 1974).

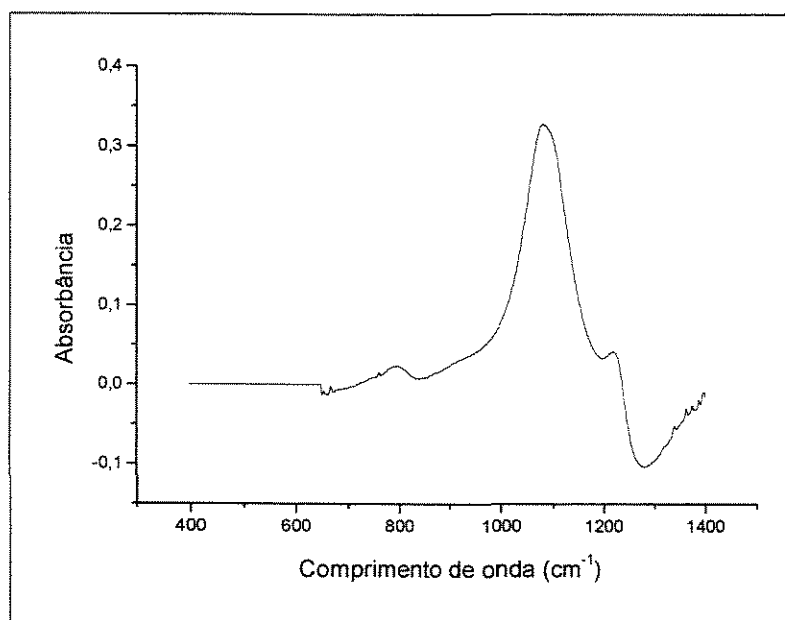


Figura 4-5-IR do catalisador Mo/H-ZSM-5 (Si/Al=28)

Como a área superficial BET e o volume de poros dos suportes diminuíram após a impregnação com $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ seguida de calcinação, pode ter ocorrido um bloqueio de uma pequena fração dos poros. Além disso, observa-se um pequeno aumento (<6%) do diâmetro médio dos poros. Em geral, o bloqueio de poros pela presença de pequenas partículas de óxido não resulta necessariamente na diminuição do diâmetro médio. No entanto, sólidos microporosos contendo uma fração significativa de mesoporos (~20%) podem apresentar um aumento do diâmetro médio dos poros, como o observado no presente trabalho.

Pode-se verificar os percentuais da superfície de microporos e da área superficial externa na Figura 4-6 e do volume de micro e mesoporos na Figura 4-7.

Variações pouco significativas na área superficial e no volumes de poros mostram que o Mo está bem disperso, sobretudo fora dos canais. Nota-se uma relação entre as evoluções das duas propriedades para todos os materiais, pois a diminuição da área superficial externa é acompanhada do aumento do volume de mesoporos após a impregnação.

Tabela 4-3 -Área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros para as zeólitas impregnadas e não impregnadas

	ZSM-5 (Si/Al=40)		ZSM-5 (Si/Al=28)		Y (Si/Al=19)	
	H-ZSM5	3Mo/H-ZSM5	H-ZSM5	3Mo/H-ZSM-5	H-Y	3Mo/H-Y
Área BET (m ² g ⁻¹)	325	295	363	337	737	693
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,15	0,14	0,20	0,19	0,42	0,40
Diâmetro médio de poros (nm)	1,81	1,90	2,20	2,23	2,26	2,29

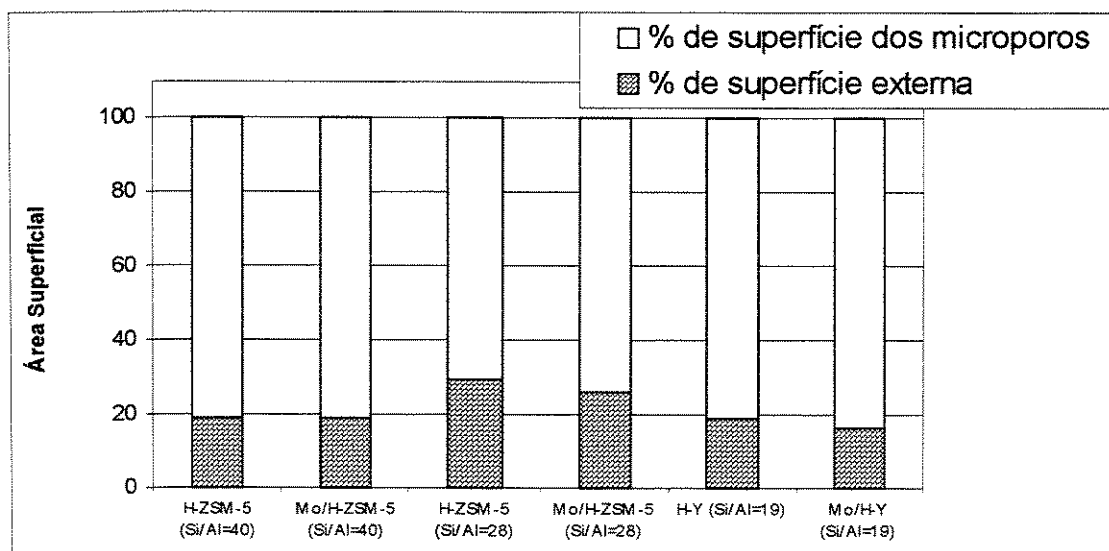


Figura 4-6- Área superficial das sólidos

Para a zeólita H-ZSM-5 Si/Al=28, a área de microporos teve uma redução de 3% e a área de mesoporos teve uma redução de 16,5%, o que resultou na diminuição da área superficial externa após a impregnação (Figura 4-6). Isto

também foi observado na zeólita H-Y, onde houve 2,5% de redução na superfície de microporos e 20% de redução na área externa.

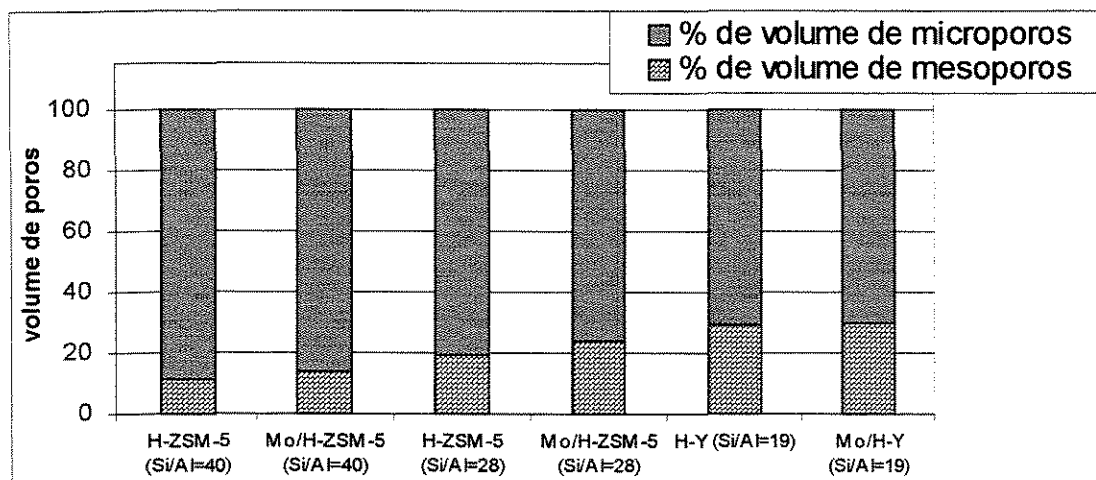


Figura 4-7- Volume de poros dos sólidos

A influência do volume de microporos na reação não pode ser observada isoladamente, pois existem outras variáveis nos catalisadores utilizados, como a razão Si/Al da zeólitas e o diâmetro médio de partículas.

4.1.5 Quimissorção de oxigênio

A fração de átomos expostos para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 é cerca de 2,5 vezes maior do que a observada para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 (Tabela 4-4), o que pode indicar uma maior quantidade de sítios ativos para o catalisador com menor razão Si/Al. Conforme pode ser visto na Tabela 4-3, a área superficial para este catalisador também é maior do que a área superficial para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.

Um aumento de cerca de 75% no número de sítios para a zeólita com menor razão Si/Al seria esperado se as partículas de Mo mantivessem as mesmas propriedades de dispersão. O aumento de 150% pode significar uma maior

dispersão do Mo para a zeólita com Si/Al=28, ou seja, espécies de Mo com menores dimensões.

Tabela 4-4- Quantidade de oxigênio adsorvido e fração de átomos expostos para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 40.

	Volume de O₂ adsorvido (cm³/ g_{cat.})	O₂ adsorvido (mols/g_{cat.})	Fae (fração de átomos expostos)
3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28	2,54+/- 0,012	1,04×10 ⁻⁴	0,66
3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40	0,99+/- 0,005	4,07×10 ⁻⁵	0,26

4.2 Reação de desidroaromatização de metano

4.2.1 Reações com o catalisador 3Mo/H-Y

Nas reações realizadas com a zeólita Y os produtos observados foram etano, eteno, CO e H₂, não havendo formação de benzeno. A formação de coque sobre este catalisador corresponde a cerca de 32% dos produtos ao longo da reação. O coque provavelmente fica retido na superfície do catalisador, conforme sugere Wong *et al.* (1996). É possível que sobre uma zeólita com maiores diâmetros de canais, a migração do Mo para o interior dos poros seja facilitada e que se formem grandes partículas de Mo ou MoC mas com fração exposta irrisória, o que seria a provável causa da falta de seletividade a aromáticos e da desativação acelerada do catalisador.

Quando adiciona-se 40% de H₂ como co-reagente, não há a formação de etano e eteno e somente CO e H₂ são observados como produtos. A formação de CO é um indicativo de que a fase MoC está sendo formada mesmo quando adiciona-se 40% de H₂. Nesse caso, a quantidade de coque formado corresponde a 26% dos produtos, pois possivelmente o H₂ adicionado está atuando na remoção de coque. (Figura 4-8).

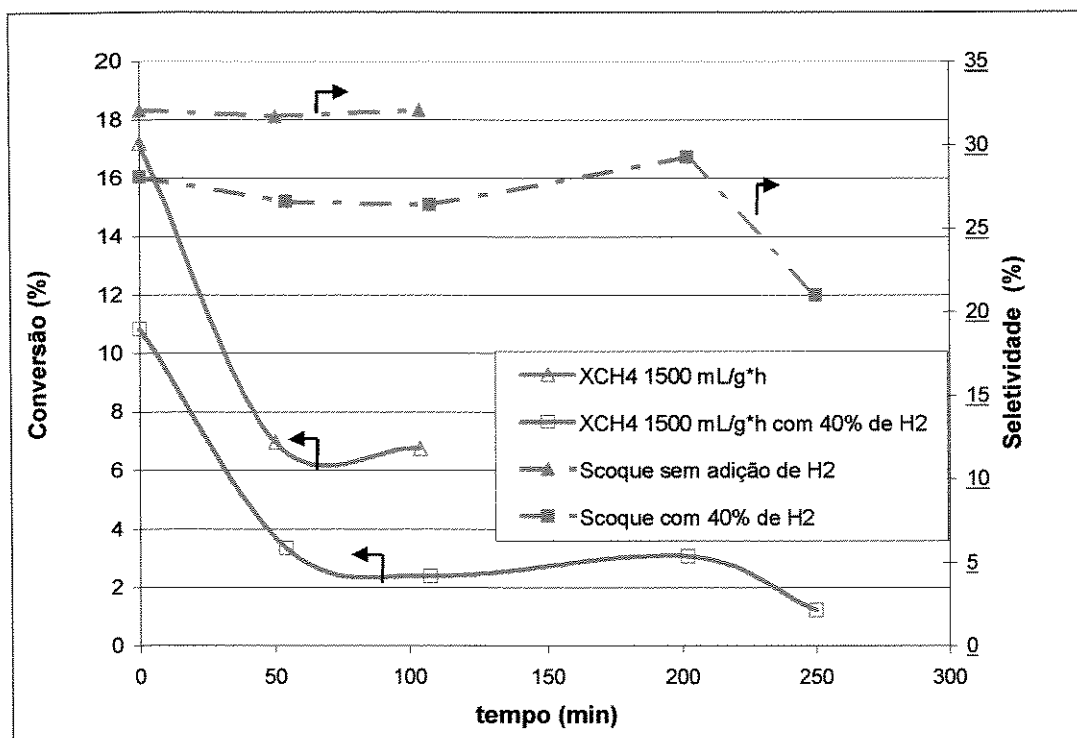


Figura 4-8- Conversão de CH_4 e seletividade a coque para o catalisador 3Mo/H-Y.

4.2.2 Reações com os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40

Para estes catalisadores, os principais produtos formados são benzeno e hidrogênio. Os outros produtos observados são naftaleno, etano, eteno e CO. A conversão de metano e a seletividade para benzeno são maiores para a menor velocidade espacial, 1500 mL/g/h (maior tempo de contato), na reação realizada sobre Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 (Figura 4-9). A conversão de metano também é maior para a menor velocidade espacial na reação realizada sobre Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 (Figura 4-10). Nas menores velocidades espaciais (1500 e 2100 mL/g/h) para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40, também foram observados propano e propeno. A conversão de metano e seletividade a aromáticos é menor do que a observada na zeólita com razão Si/Al=28, sugerindo que a acidez da zeólita exerce influência sobre a aromatização do metano, pois quanto menor a razão Si/Al, maior é a acidez de Brönsted.

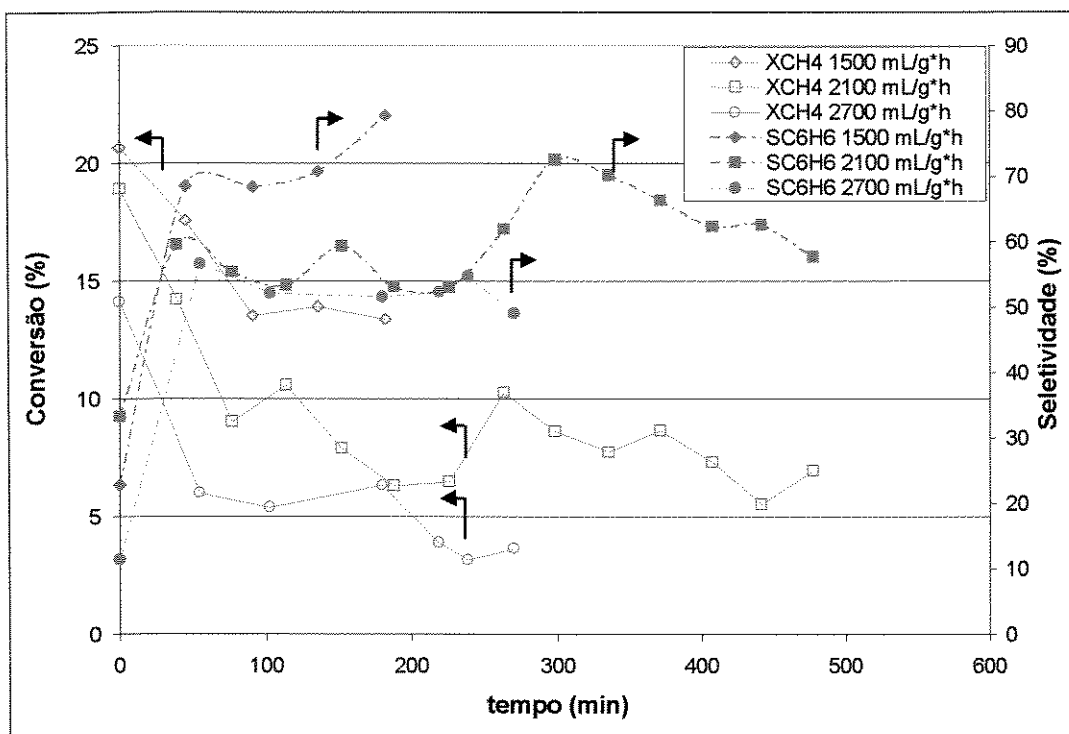


Figura 4-9- Conversão de CH₄ e seletividade a benzeno para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 em diferentes velocidades espaciais

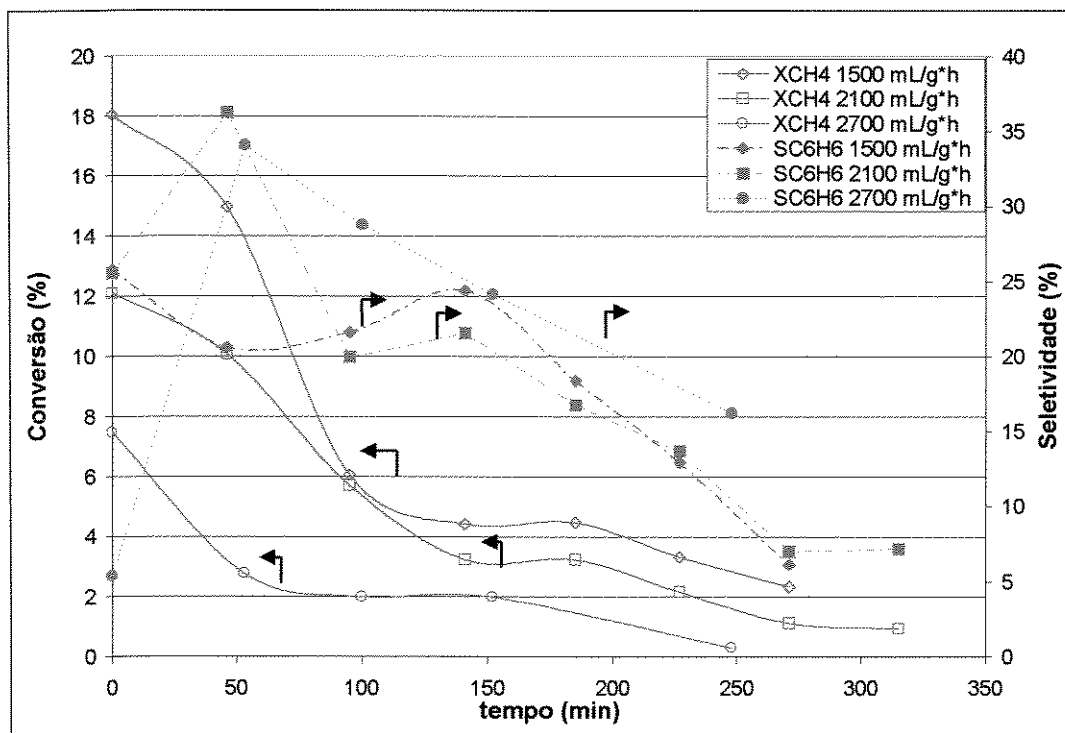


Figura 4-10- Conversão de CH₄ e seletividade a benzeno para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 em diferentes velocidades espaciais

Para as duas zeólitas H-ZSM-5 a quantidade de eteno aumenta com o aumento do tempo de reação. Este resultado indica que eteno é o produto primário enquanto benzeno é o produto final da reação. A seletividade a benzeno também diminui com o aumento da velocidade espacial (Tabela 4-5), com exceção do catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 a 2700 mL/gh, onde observa-se a possibilidade de efeito de difusão. Para este catalisador, o diâmetro médio das partículas é 28,771 μm , enquanto para a zeólita H-ZSM-5 Si/Al=28, o diâmetro médio das partículas é 4,326 μm .

4.2.3 Efeito da adição do co-reagente H₂ nas reações com os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40

Quando adiciona-se 10% de H₂ à alimentação de metano, observa-se um aumento da estabilidade da conversão de metano para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28, especialmente nas maiores velocidades espaciais (Figura 4-11). A adição de H₂ tem um efeito de mudança de equilíbrio da reação, pois pode-se observar, notavelmente para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40, pontos onde ocorre “conversão negativa de metano”, apesar de nesses mesmos pontos continuar havendo formação de produtos (Figuras 4-11 e 4-12).

Comparando-se a Figura 4-12 com as Figuras 4-9 e 4-10 nota-se um aumento da seletividade a benzeno quando adiciona-se 10% de H₂ como co-reagente.

Ocorre também uma mudança na formação de CO. Na reação na ausência de H₂ na corrente de entrada, o CO é observado em grande quantidade no início da reação, quando é formada a fase ativa, diminuindo com o tempo e desaparecendo ao longo da reação (entre duas e três horas de reação). Quando adiciona-se H₂, a formação de CO inicial é menor, aumentando com o tempo de reação e diminuindo ou desaparecendo somente após quatro horas. Para algumas reações com adição de H₂ (reações a 1500 mL/gh para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40), o CO não desapareceu mesmo após 6 h de reação. Isto pode ser observado na Tabela 4-5, onde, para um mesmo tempo

de reação, pode-se notar a maior quantidade de CO para as reações com adição de H₂.

Tabela 4-5- Conversão de metano e seletividade aos produtos obtidos para os catalisadores testados

Catalisador	Dados em %, obtidos a 135 min de reação					
	X _{CH₄}	S _{benzeno}	S _{naftaleno}	S _{C₂}	S _{CO}	S _{C₃}
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;1500 mL/g*h)	13,92	70,81	7,17	12,36	9,66	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;2100 mL/g*h)	8,83	57,11	5,56	21,85	15,79	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;2700 mL/g*h)	6,80	52,59	5,08	14,96	27,37	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;1500 mL/g*h)	5,06	21,63	0,22	69,83	0,11	8,21
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;2100 mL/g*h)	4,19	19,58	0,50	63,57	9,59	5,03
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;2700 mL/g*h)	1,98	25,63	0,10	46,37	27,90	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;1500 mL/g*h;10% H₂)	9,09	53,97	5,99	9,21	31,18	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;2100 mL/g*h;10% H₂)	10,77	44,73	4,35	11,18	39,74	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;2700 mL/g*h;10% H₂)	8,30	58,74	1,83	16,40	23,03	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;1500 mL/g*h,10% H ₂)	3,38	18,69	0,52	26,99	53,80	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;2100 mL/g*h,10% H ₂)	2,01	21,65	-	20,66	57,69	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;2700 mL/g*h,10% H ₂)	3,20	11,92	-	34,69	53,38	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;1500 mL/g*h;20% H₂)	8,59	49,06	3,56	10,12	37,42	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;2100 mL/g*h;20% H₂)	4,12	44,04	1,94	10,29	43,70	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=28;2700 mL/g*h;20% H₂)	3,80	39,89	1,24	13,43	45,52	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;1500 mL/g*h,20% H ₂)	3,07	27,54	1,98	17,83	52,62	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;2100 mL/g*h,20% H ₂)	1,98	13,78	2,10	24,80	59,34	-
3Mo/H-ZSM-5(Si/Al=40;2700 mL/g*h,20% H ₂)	1,11	6,53	-	38,59	54,85	-

Uma possível explicação para a mudança na formação de CO quando adiciona-se co-reagente é que o H₂ está preferencialmente atuando na remoção de coque, ao invés de formar água com o oxigênio do óxido de Mo. Porém, para a confirmação desta especulação, são necessário outros experimentos, como uma análise utilizando um composto marcado e analisando os produtos através de um espectrômetro de massa.

O uso de 20% de H₂ como co-reagente não ocasionou aumento da estabilidade do catalisador em relação à reação sem co-reagente (Tabela 4-5) e também em relação às reações com 10% de H₂.

Para as reações com 20% de H₂, a conversão de metano é menor do que para as reações com 10% de H₂. O mesmo ocorre com a seletividade a benzeno, com exceção das reações na velocidade espacial mais baixa, onde existe efeito de transferência de massa.

A adição de 40% de H₂ à alimentação como co-reagente alterou o equilíbrio da reação. Apesar da menor quantidade de coque formado na reação, não houve formação de hidrocarbonetos e somente CO e H₂ foram obtidos como produtos.

A atmosfera de pré-tratamento também exerce influência na reação. O pré-tratamento foi realizado utilizando 2 mL/min de H₂ e 40 mL/min de He a 873 K. A formação de água foi observada durante o pré-tratamento com H₂ a 873 K, porém não foi observada durante a reação. Para as reações onde adicionou-se H₂ como co-reagente, a quantidade de H₂ usada no pré-tratamento foi proporcionalmente diminuída, com menor formação de água durante o pré-tratamento, sendo que no início da reação ainda foi observada água. As Figuras 4-13 e 4-14 exemplificam esta observação. Além disso, observou-se um período de indução maior, onde não houve a formação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos desde o início da reação. Um maior tempo de indução sugere que quando uma mistura de CH₄ e H₂ é utilizada durante a reação a formação do centro ativo para a reação de desidroaromatização leva mais tempo para ocorrer devido a redução parcial do óxido de molibdênio durante a etapa de redução.

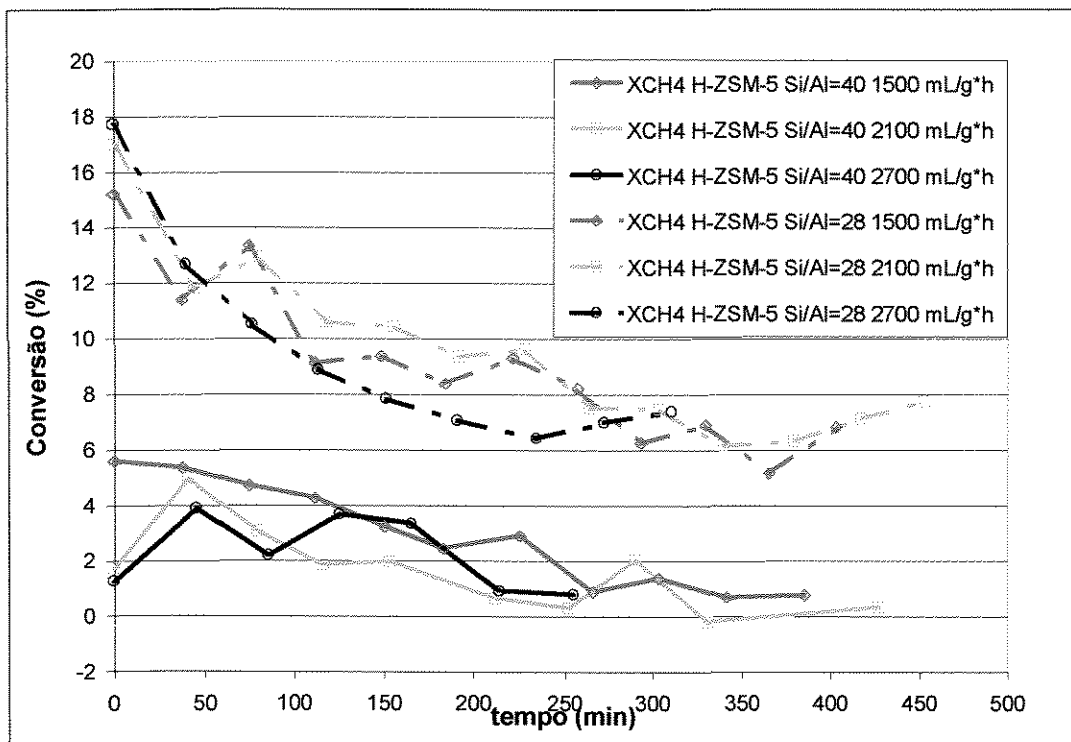


Figura 4-11- Efeito da Adição de 10% de H_2 sobre a conversão de CH_4 para as zeólitas H-ZSM-5 Si/Al=40 e H-ZSM-5 Si/Al=28 em diferentes velocidades espaciais

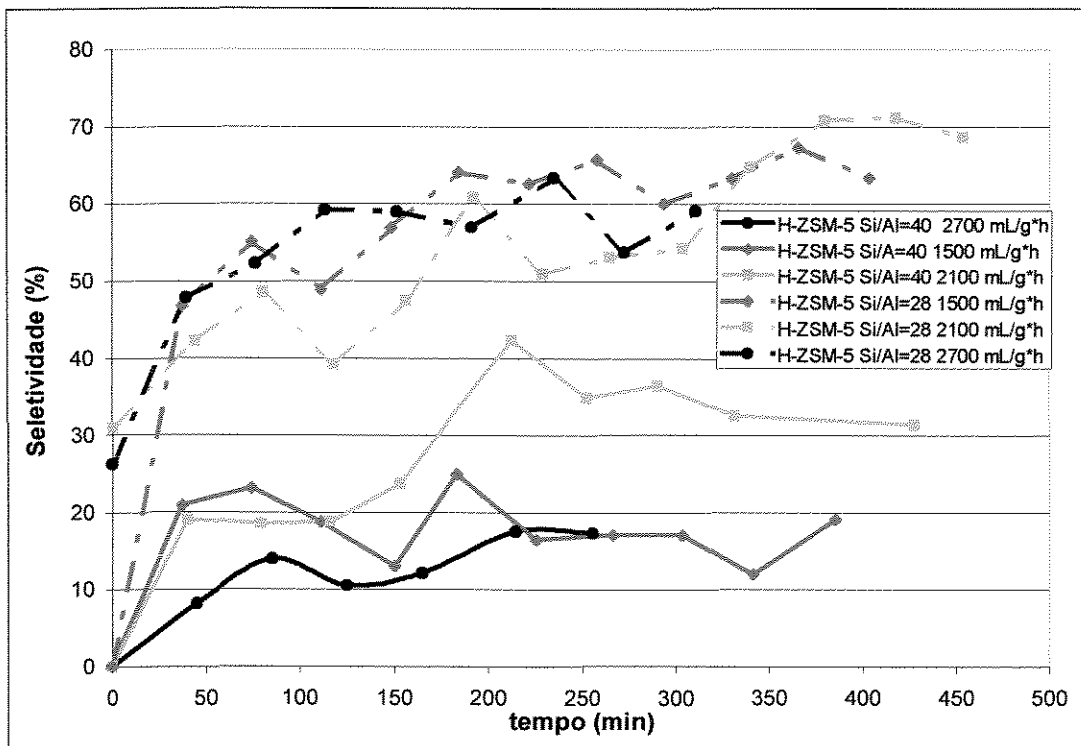


Figura 4-12- Efeito da Adição de 10% de H_2 sobre a seletividade a benzeno para as zeólitas H-ZSM-5 Si/Al=40 e H-ZSM-5 Si/Al=28 em diferentes velocidades espaciais

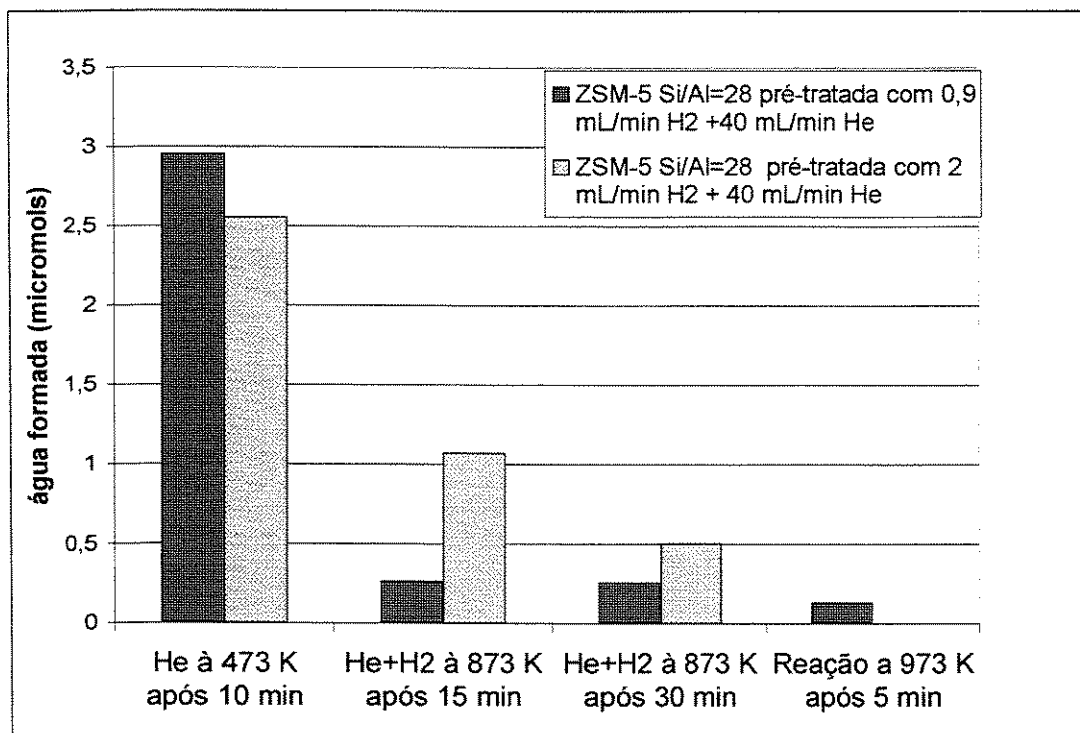


Figura 4-13- Efeito do pré-tratamento com diferente quantidade de H₂ para a zeólita 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 na velocidade espacial de 2700 mL/gh.

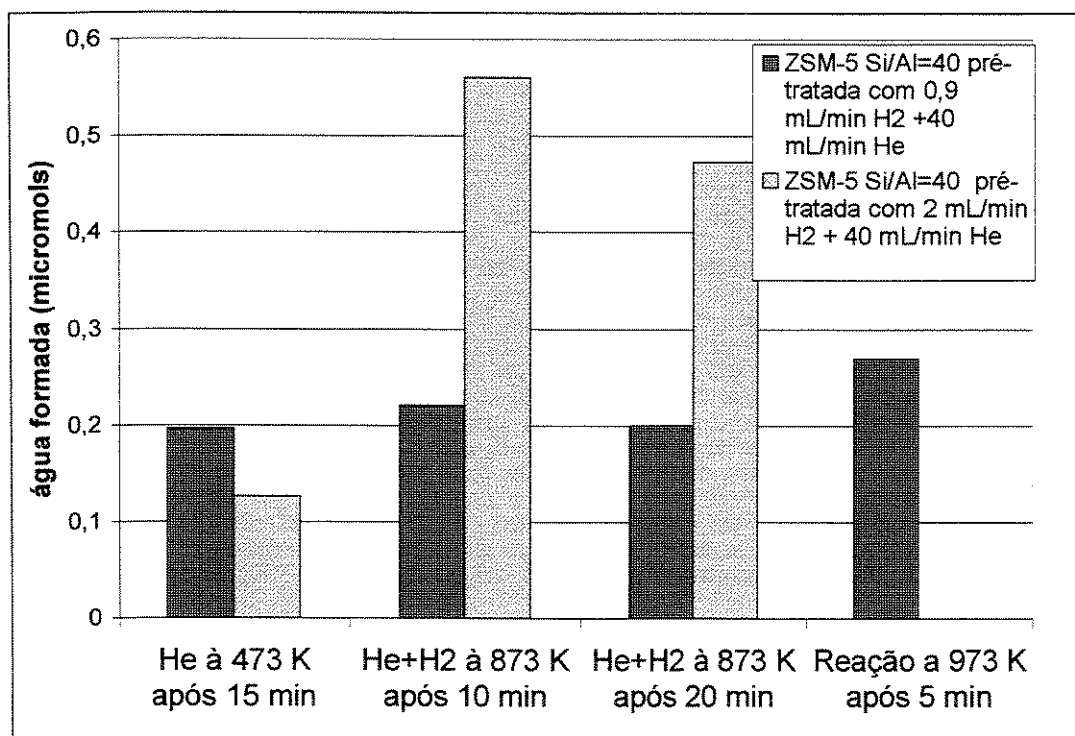


Figura 4-14- Efeito do pré-tratamento com diferente quantidade de H₂ para a zeólita 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 na velocidade espacial de 2700 mL/gh.

Assim, além de formar o centro ativo, a mistura reagente contendo CH_4 e H_2 reduz o MoO_3 não totalmente reduzido durante o pré-tratamento. A maior estabilização na formação de benzeno e a maior e mais prolongada quantidade de CO formado durante a reação com a introdução de 10% v/v de H_2 na corrente de gases reagentes sugere que a natureza dos sítios ativos para essa reação é bastante sensível ao tipo de atmosfera a que está exposta.

Além disso, como há uma desativação acentuada devido à formação de coque o controle da atmosfera utilizada antes do início da reação e durante a mesma é de vital importância para a manutenção do número e da estrutura dos sítios ativos.

4.2.4 Determinação da ordem de reação

Através da variação da pressão parcial de metano por adição de inerte (hélio), e resolvendo-se a Equação (8), determinou-se os valores de k , α e β (onde α e β são as ordens de reação em relação ao metano e ao hidrogênio) para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e Si/Al=40 em reações realizadas com velocidade espacial de metano de 1500 mL/gh, que podem ser vistos na Tabela 4-6.

Os valores de α e β encontrados para esta reação podem ser considerados ordens parciais de reação aparentes, pois vários fatores interferem no cálculo desses parâmetros. No início da reação, o MoO_3 não está totalmente reduzido e a redução deste óxido se completa durante a reação, acompanhada da mobilidade das espécies Mo ou MoO_x , o que poderia acarretar uma primeira mudança do número de sítios, que estaria ligada ao Mo ou à acidez da zeólita. Em seguida, ocorre a formação do carbeto de molibdênio e uma segunda mudança da natureza e do número de sítios. Além disso, há a formação de coque, com uma terceira mudança do número do sítios.

A formação de coque possivelmente é a principal causa para o valor negativo encontrado para α . A presença de 10% de H_2 provavelmente diminuição

a desativação, razão pela qual β é positivo. Já a presença de 20% e 40% de H_2 parece interferir no equilíbrio da reação, e, apesar da menor formação de coque observada nas reações com estas quantidades de co-reagente, a conversão de metano é menor quando comparada às reações sem co-reagente ou com 10% de H_2 .

Tabela 4-6- Valores de k, α e β para os catalisadores testados

Catalisador	k	α	β
3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28	$4,46 \times 10^{-4} [\text{mol} \times \text{atm}^{1,25} \times \text{s}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}]$	-1,9942	0,7405
3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40	$2,01 \times 10^{-5} [\text{mol} \times \text{atm}^{0,65} \times \text{s}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}]$	-1,8537	1,1992

A comparação entre a taxa de reação obtida pela estimativa dos parâmetros k, α e β e os valores experimentais de taxa de reação é apresentada nas Figuras 4-15 e 4-16. Os valores calculados diferem dos valores obtidos experimentalmente nos primeiros pontos de reação. Para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 a maior diferença entre o valor calculado e o valor obtido experimentalmente é de 21% para o primeiro ponto de reação. Os demais pontos apresentam uma diferença inferior a 5%. Para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40, existe uma diferença de 51% entre o valor experimental e calculado aos 40 minutos de reação.

Com o aumento do tempo de reação, verificou-se para os dois catalisadores, uma concordância entre os valores teóricos e experimentais. Isto ocorre, provavelmente, em função de somente CH_4 e H_2 terem sido considerados no cálculo da estimativa da ordem de reação. Como a conversão inicial é de cerca de 18%, têm-se outros produtos de reação (benzeno, C_2 , CO, naftaleno). Com o aumento do tempo de reação, a conversão de metano diminui, e a presença de outros produtos além do CH_4 não convertido e do H_2 têm menor influência na taxa de reação. Além disso, como o primeiro ponto experimental de reação é observado assim que a temperatura de reação é atingida, pode-se esperar erros na conversão inicial devido ao sistema ainda não estar estabilizado.

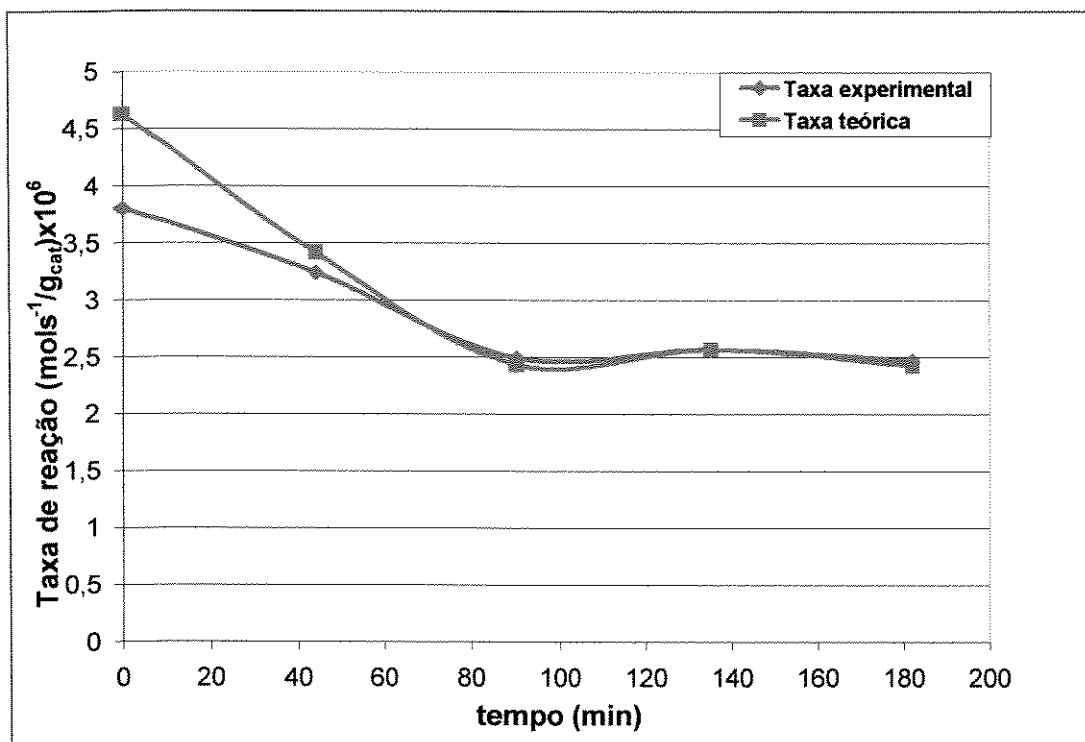


Figura 4-15 Comparação entre a taxa de reação obtida pela resolução da Equação 7 e a taxa de reação experimental para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28.

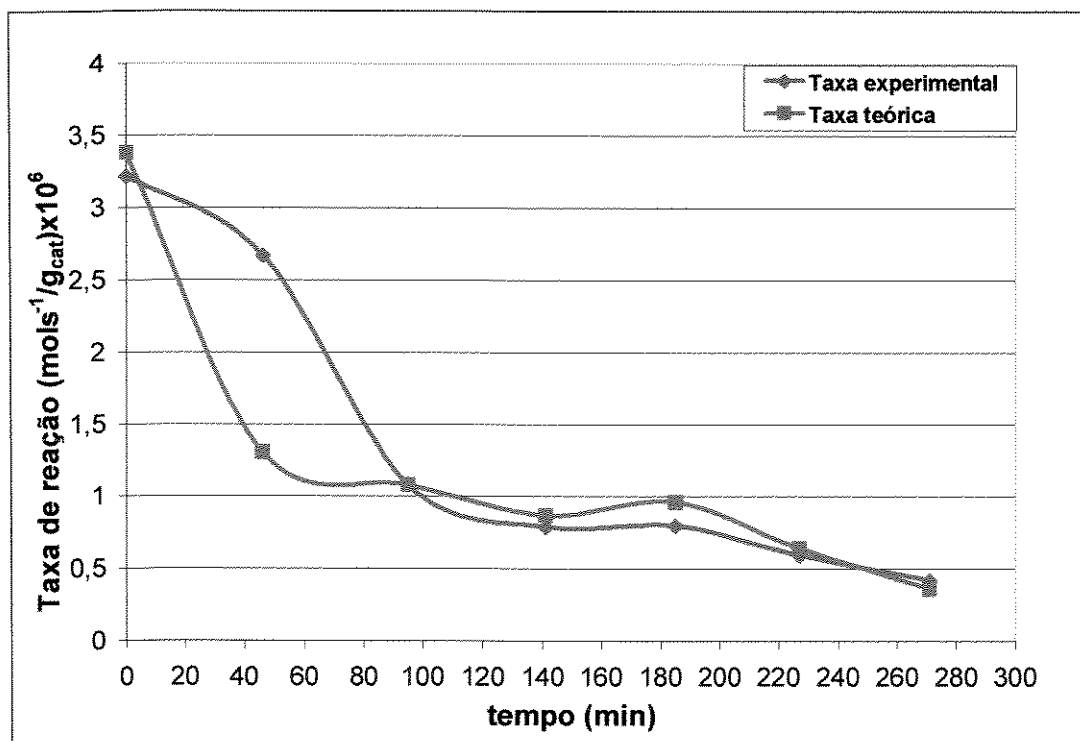


Figura 4-16 Comparação entre a taxa de reação obtida pela resolução da Equação 7 e a taxa de reação experimental para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.

4.2.5 Determinação da energia de ativação

Com os dados das reações realizadas a diferentes temperaturas construiu-se os gráficos de $1/T$ versus $\ln(-r_{\text{CH}_4})$ apresentados nas Figuras 4-17 e 4-18. Os valores das energias de ativação e do A^1 foram obtidos igualando-se $-E/R$ com os valores dos coeficientes angulares e $\ln A$ com os valores dos coeficientes lineares, respectivamente, referente a cada reta obtida para cada catalisador, e apresentados na Tabela 4-7. Os resultados obtidos para os dois catalisadores são semelhantes entre si (apresentam cerca de 3% de diferença). Os valores de energia de ativação e do A também podem ser considerados aparentes, já que a reação tem influência de diversos fatores, principalmente da desativação.

Tabela 4-7- Valores de E_a e A para os catalisadores testados

Catalisador	E_a [kJ/mol]	A [$\text{mol} \times \text{s}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$]
3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28	131,14	28,89
3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40	126,87	5,52

4.2.6 Taxa de giro (TOR)

A Figura 4-19 mostra o comportamento da taxa de giro para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e Si/Al=40 nas diferentes temperaturas de reação testadas (923 K, 973 K, 1023 K). Observa-se que para a zeólita com razão Si/Al menor a taxa de giro foi maior do que para a zeólita com razão Si/Al maior, em todas as temperaturas. O catalisador com razão Si/Al=28 apresentou maiores conversão de metano e também maior seletividade a benzeno, mesmo em diferentes temperaturas.

¹ Onde A é o fator pré-exponencial vezes o produto das concentrações; $A = A_0 \prod_i C_i^{\alpha_i}$

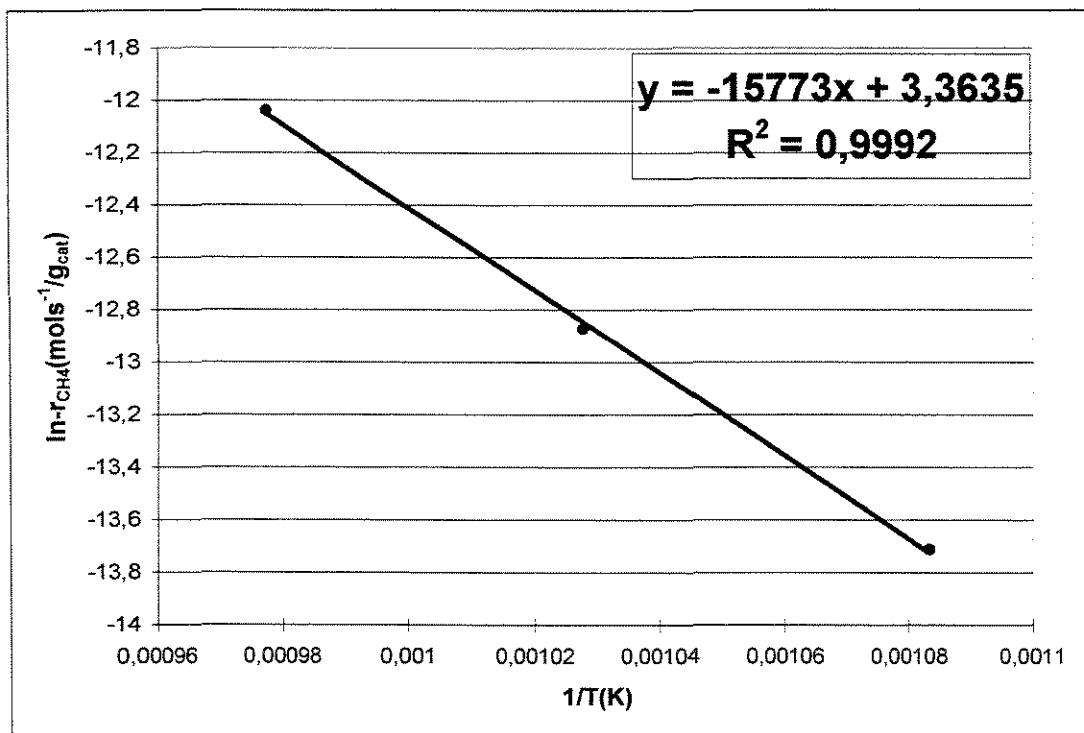


Figura 4-17 Determinação da energia de ativação para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28

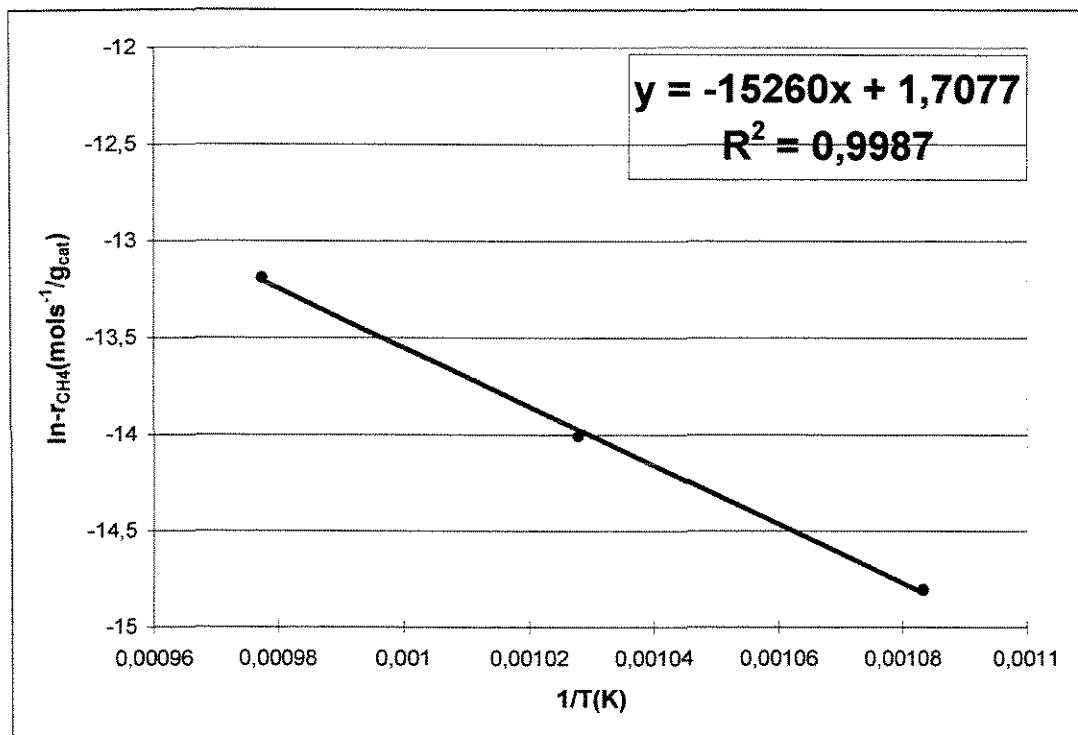


Figura 4-18 Determinação da energia de ativação para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40

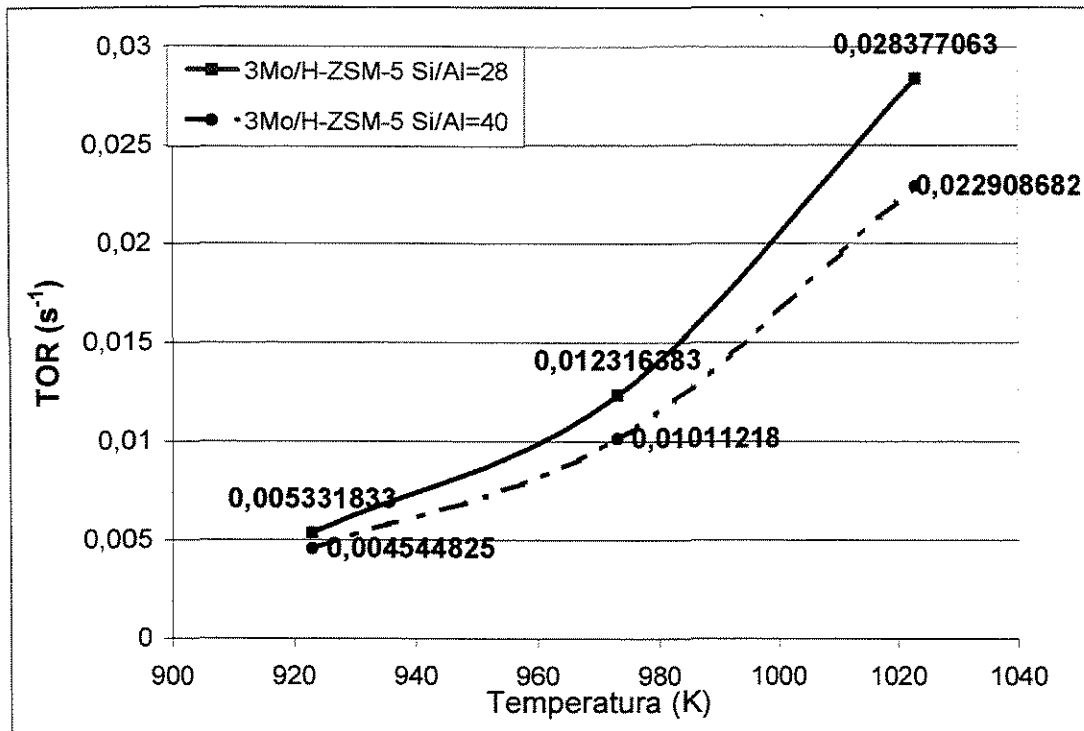


Figura 4-19 – Taxa de giro para os catalisadores 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 e Si/Al=40 em diferentes temperaturas.

4.2.7 Ensaio de desativação

A conversão de metano para os dois catalisadores apresenta uma tendência de queda durante a reação, com pequenos períodos de estabilização, o que pode indicar que ocorre uma evolução das reações e dos sítios, bem como a formação de uma camada de coque. O catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 desativou completamente (conversão de metano igual a zero) após um período de 788 minutos (cerca de 13 horas), com a conversão de metano abaixo de 5% após 500 minutos. Para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 este período foi de 554 minutos (cerca de 9 horas), com a conversão de metano abaixo de 5% após 200 minutos. A desativação para os dois catalisadores foi testada para os modelos de primeira e segunda ordem e ajusta-se melhor a um modelo de primeira ordem, provavelmente em função das variações da natureza dos sítios que ocorrem durante a reação. Nas Figuras 4-20 e 4-21, pode-se observar a queda da atividade com o tempo para os dois catalisadores. Através do gráfico de $-\ln(a)$ versus

tempo, ajustou-se duas retas, uma correspondente a conversão de metano até 1% e outra para os valores de conversão de metano abaixo de 1%. Para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28 foi encontrado um coeficiente de desativação de $0,0027 \text{ min}^{-1}$ até o tempo de 600 minutos. Após este tempo, a conversão de metano é inferior a 1% e um coeficiente de desativação de $0,019 \text{ min}^{-1}$ foi obtido. Já para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 foi encontrado um coeficiente de desativação de $0,0057 \text{ min}^{-1}$ até o tempo de 435 minutos e após um coeficiente de desativação de $0,0241 \text{ min}^{-1}$. A atividade do catalisador com menor razão Si/Al mantém-se por mais tempo e em valores maiores do que a observada para o catalisador com menor razão Si/Al. Estes resultados indicam uma provável influência do número de sítios ácidos. Assim, na zeólita com menor razão Si/Al, poderia ocorrer uma melhor dispersão do Mo, bem como a formação de carbeto seria mais fácil. As partículas menores de Mo ou Mo_xC formadas neste catalisador seriam mais ativas, já que apresentariam mais sítios. Além disso, a desativação seria mais lenta em função da formação de coque ser mais demorada sobre as menores partículas de Mo ou Mo_xC .

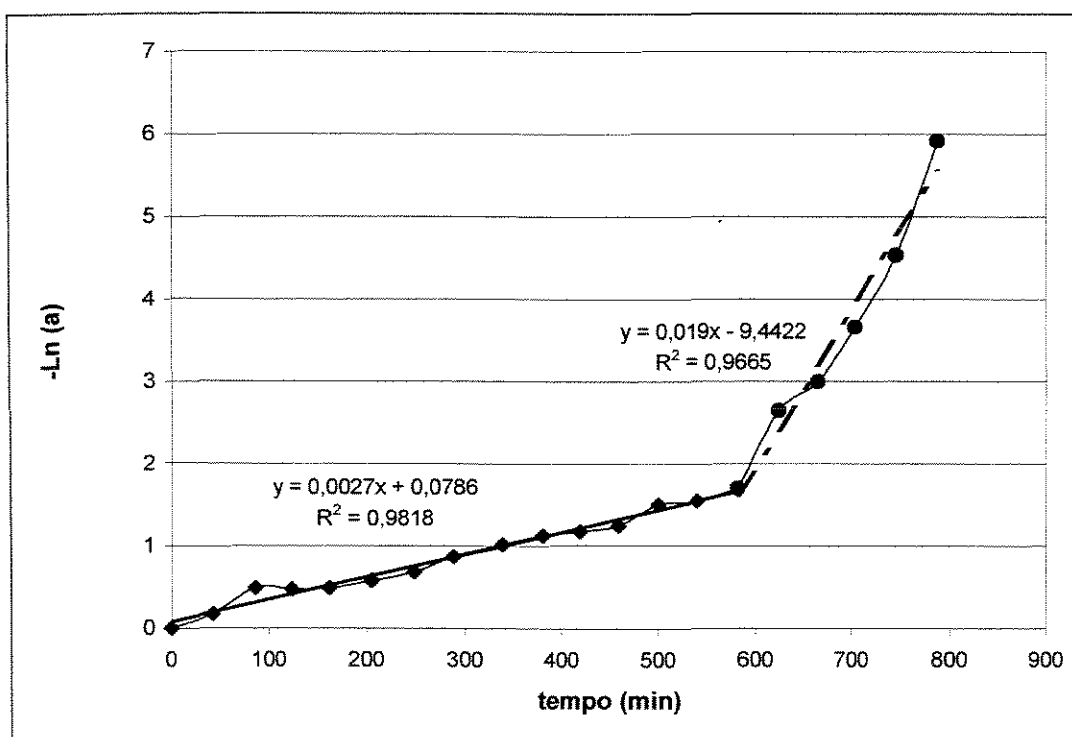


Figura 4-20 – Logarítmo da atividade com o tempo de reação para o ensaio de desativação realizado com o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28.

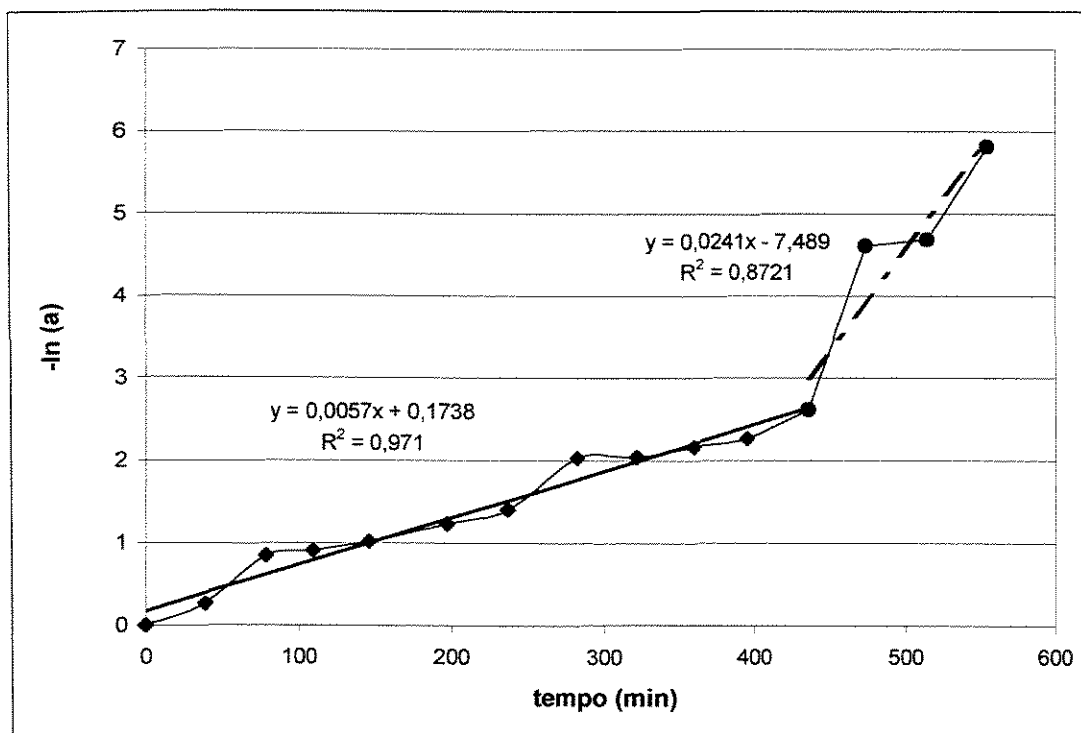


Figura 4-21 – Logarítimo da atividade com o tempo de reação para o ensaio de desativação realizado com o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40.

Como os ensaios de desativação foram realizados na velocidade espacial de metano de 1500 mL/gh e 973 K, pode-se também estimar a reprodutibilidade dos testes catalíticos. Para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=28, observou-se diferenças inferiores a 10% nos valores de conversão de metano e seletividade a benzeno ao longo da reação. Para o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40, as diferenças nos valores de conversão e seletividade ao longo da reação foram iguais ou inferiores a 15%.

4.2.8 Regeneração do catalisador após reação de desativação

Reações com o catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 regenerado foram realizadas. A conversão de metano e a seletividade a benzeno para a reação inicial e para as reações com os catalisadores regenerados podem ser observados na Figura 4-22 e na Tabela 4-8. O catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 foi

regenerado por passagem de O₂ após o ensaio de desativação. Inicialmente, a regeneração foi feita por passagem de O₂ a 723 K e registrou-se a formação de CO₂ por cromatografia. Não foi observada a formação de água durante a regeneração, o que indica que o coque formado na superfície do catalisador é pobre em hidrogênio. Assim, nesta reação, considerou-se que o coque só continha carbono. Após um tempo de 105 minutos a produção de CO₂ cessou. A reação de acoplamento não oxidativo de metano foi então realizada sobre este catalisador regenerado, após redução com He e H₂ a 873 K. Os mesmos procedimentos de regeneração e reação foram repetidos em seqüência para este catalisador por mais duas vezes, mas a passagem de O₂ foi feita a 773 K e 823 K, respectivamente, nas regenerações seguintes. Na regeneração a 773 K, a produção de CO₂ cessou após um tempo de 53 minutos (Figura 4-24) e na regeneração a 823 K, após um tempo de 40 minutos (Figura 4-25).

Apesar de após cerca de 40 minutos todos os quatro resultados serem praticamente idênticos (Figura 4-22), observa-se que a regeneração a 773 K apresenta uma velocidade inicial maior do que a observada na reação com o catalisador fresco, bem como maior seletividade a benzeno. É possível que a temperatura de 773 K leve a uma melhor dispersão do Mo oxidado. Para o catalisador regenerado a 723 K, apesar da alta seletividade a benzeno (Tabela 4-8), a velocidade inicial da reação é menor do que a observada para o catalisador fresco, o que poderia indicar que a reoxidação do Mo foi incompleta. Na temperatura de 823 K, observa-se um máximo de remoção de coque a 10 minutos (Figura 4-25), e apesar da temperatura ser suficiente para reoxidar o Mo, pode ter ocorrido uma agregação excessiva das partículas de Mo-MoO_x.

Tabela 4-8- Variação da seletividade a benzeno durante a reação de acoplamento não-oxidativo de metano para o catalisador após preparação e para os catalisadores regenerados (3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40)

	S_{benzeno} (%)
Reação inicial	25 a 6
Reação após regeneração com O ₂ a 723 K	40 a 23
Reação após regeneração com O ₂ a 773 K	47 a 22
Reação após regeneração com O ₂ a 823 K	23 a 3

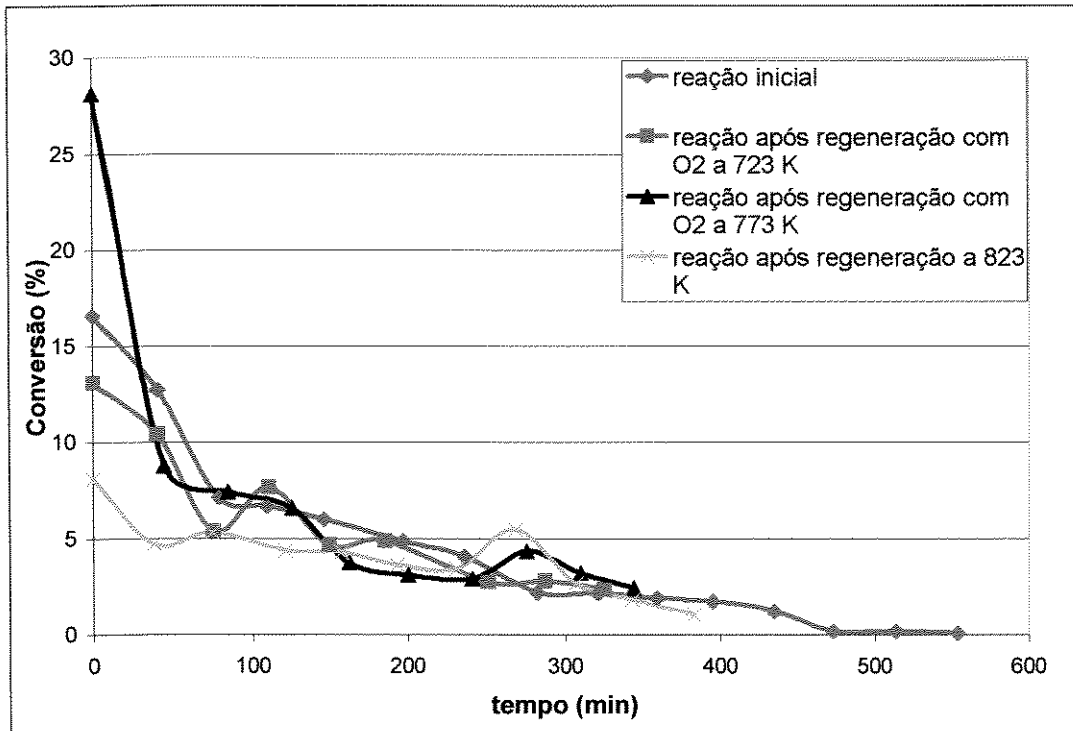


Figura 4-22 – Comparação entre a conversão de metano para a reação com o catalisador após preparação e para as reações com o catalisador regenerado (3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40).

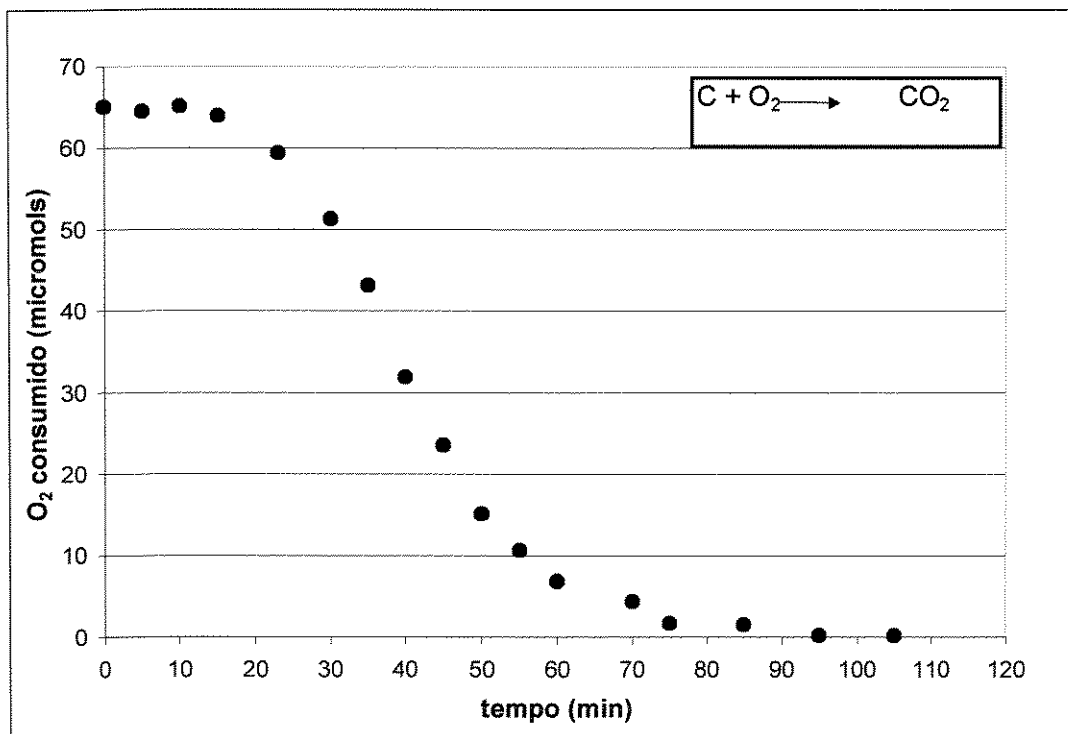


Figura 4-23 – Estimativa do coque depositado no catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 por passagem de oxigênio a 723 K após ensaio de desativação.

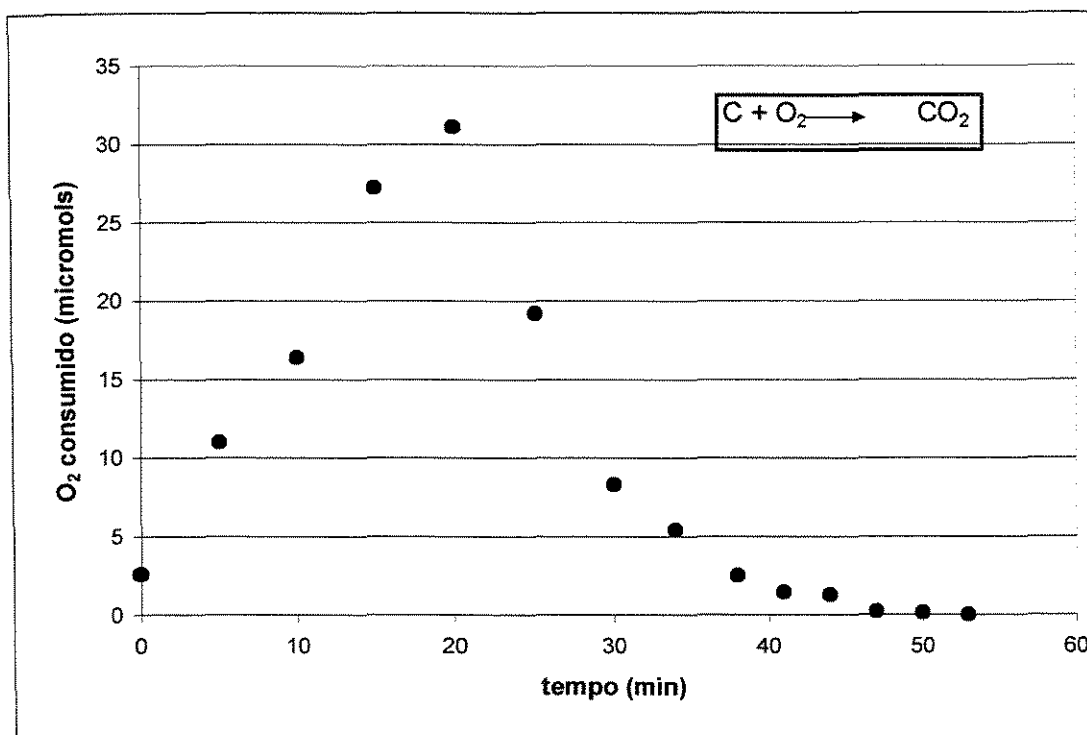


Figura 4-24 – Estimativa do coque depositado no catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 por passagem de oxigênio a 773 K após: reação até a desativação, regeneração por passagem de oxigênio a 723 K, reação a 973 K.

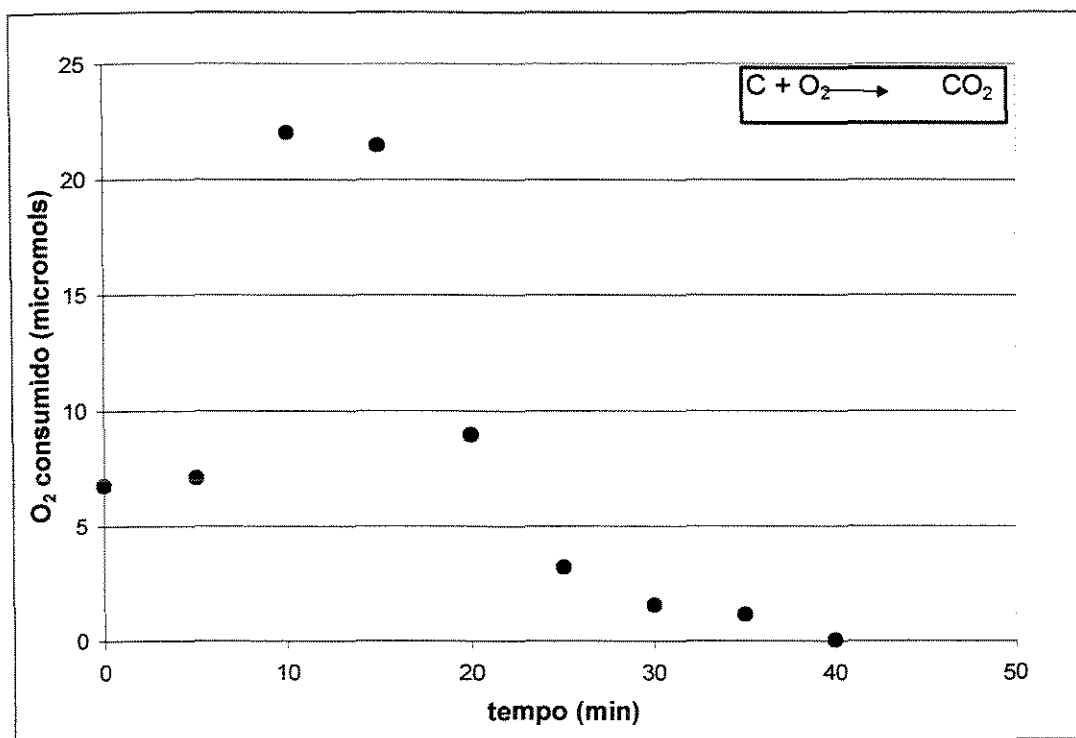


Figura 4-25 – Estimativa do coque depositado no catalisador 3Mo/H-ZSM-5 Si/Al=40 por passagem de oxigênio a 823 K após: reação até a desativação, regeneração por passagem de oxigênio a 723 K, reação a 973 K, regeneração por passagem de oxigênio a 773 K, reação a 973 K.

5 Conclusões

Os catalisadores com um teor metálico tão baixo como 3% p/p não mostraram espécies isoladas ou grandes aglomerados de partículas de Mo nos catalisadores. Catalisadores de Mo sobre zeólitas com estrutura bidimensional e tamanho de poro próximo ao diâmetro dinâmico do benzeno, como as H-ZSM-5, apresentaram seletividade para aromáticos na reação de desidroaromatização de metano. O mesmo não ocorreu na reação em catalisadores preparados com zeólita H-Y com maior tamanho de poros. A acidez da zeólita e o teor de molibdênio são as características do catalisador considerado bifuncional 3Mo/H-ZSM-5 e assim, uma zeólita com menor razão Si/Al favorece a reação, bem como menores velocidades espaciais apresentam maior conversão de metano e seletividade a aromáticos. Além disso, zeólitas com diâmetro de partículas menores têm mais sítios ativos e apresentam maiores taxas de reação, como a zeólita H-ZSM-5 Si/Al=28 utilizada neste trabalho.

A regeneração do catalisador por passagem de oxigênio mostrou-se efetiva para recuperar a atividade do catalisador, que pode assim ser reutilizado na reação de acoplamento não oxidativo de metano com rendimento aos produtos compatível ao observado para o catalisador “fresco”.

A presença de H₂ no pré-tratamento em quantidade suficiente para reduzir ou eliminar o período de indução inicial, faz com que aromáticos sejam obtidos desde o início da reação. Aliado ao pré-tratamento, uma quantidade de 10% de H₂ como co-reagente durante a reação, pode atenuar o efeito da desativação do catalisador por deposição de coque. O estudo apresentado neste trabalho é preliminar e demanda uma investigação mais aprofundada na cinética da reação e no tipo de sítio ativo para essa reação.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Preparar catalisadores com a adição de um segundo metal com efeito promotor no catalisador Mo/H-ZSM-5 e testá-los na reação de acoplamento não oxidativo de metano.

Realizar reações com os catalisadores contendo o metal promotor adicionando hidrogênio como co-reagente.

Preparar catalisadores Mo-Ru/H-ZSM-5 e realizar reações adicionando hidrogênio como co-reagente.

Realizar análises de EXAFS para a determinação da geometria e/ou de possíveis distorções da estrutura de pequenas partículas.

Estudar a influência dos depósitos de carbono na desativação do catalisador por técnica de TPR.

Realizar análises de infravermelho com molécula sonda (NH_3 ou piridina) nos catalisadores antes e após a reação de acoplamento não oxidativo de metano para avaliar as mudanças na acidez da zeólita.

Realizar análises de quimissorção de O_2 a diversos tempos de reação para tentar identificar a fase ativa da reação.

7 Referências Bibliográficas

A. de LUCAS, J. L., VALVERDE, L., RODRIGUEZ, P., SANCHEZ, M.T. Garcia. Partial oxidation of methane to formaldehyde over Mo/HZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.203, p. 81-90, 2000.

ANUNZIATA, O. A., EIMER, G. A., PIERELLA, L. B. Catalytic conversion of natural gas with added ethane and LPG over Zn-ZSM-11. *Applied Catalysis A: General*, v.190, p. 169-176, 2000.

AVDEEVA, C. B., KOCHUBEY, D. I., SHAIKHUTDINOV, S. K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon. *Applied Catalysis A: General*, v. 177, p. 43-51, 1999.

BAILAR, J.C. Comprehensive inorganic chemistry. Ed. By TROTMAN-DICKENSON, New York: Pergamon Press, 1973, pg. 623-771.

BORWIN TM, Borwin the Intuitive Chromatography Software, Release 1.21. JMBS Developments, France, 1994.

BRECK, W. D. Zeolite Molecular Sieves- structure, chemistry and use. A Wiley-Interscience publication, New York: 1974.

CHEN, L., LIN, L., Xu, Z., Li, X., ZHANG, T. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/H-ZSM-5 catalyst. *Journal of catalysis*, v. 157, p. 190-200, 1995.

CRABTREE, R. H. Aspects os methane chemistry. *Chem. Rev.*, v. 95, p. 987-1007, 1995.

DEWAELE, N., BODART, P., GABELICA, Z., NAGY, J.B. Synthesis and characterization of faujasite-type zeolites II. The role of alkali chlorides. In ZEOLITES SYNTHESIS, STRUCTURE, TECHNOLOGY AND APPLICATION - STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS No 24, 1985, Yugoslavia. *The proceedings of an internacional Symposium organized by the "Boris Kidric" Institute of Chemistry, Ljubljana on Behalf of the Internacional Zeolite Association,*

Portoroz-Portorose, September 3-8, 1984. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik, 1985, p. 119-128.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, USA, 2nd edition, 1992.

GERVASINI, A. Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A*, v. 180, p. 71-82, 1999.

GUISNET, M., MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 83-96, 2001.

GOMIDE, R. *Operações com sistemas sólidos granulares*, São Paulo: Edição do autor, 1983, p. 14-44.

ISFORT, O.; BODDENBERG, B.; FUJARA, F.; GROSSE, R. Molecular dynamics of benzene in zeolite NaY studied by 2D deuteron NMR. *Chemical Physics Letters*, v. 288, p. 71-76, 1998.

KIM, Y., BORRY III, R. W., IGLESIA, E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. *Microporous and Mesoporous materials*, v. 35-36, p. 495-509, 2000.

KOKOTAIKO, G. T., MEIER, W. M. Pentasil family of high silica crystalline materials. In *THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ZEOLITES: SPECIAL PUBLICATION No 33, 1979*, London. *The proceedings of a conference organised jointly by the inorganic chemicals group of the chemical society and the society of chemical industry*. Edited by R. P. Townsend, 1980, p. 133-139.

LI, S., ZHANG, C., KAN, Q., WANG, D., WU, T., LIN, L. The function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 catalyst for methane conversion under non-oxidative condition. *Applied Catalysis A: General*, v. 187, p. 199-206, 1999.

LIU, C., MARAFEE, A., MALLINSON, L., LOBBAN, L. Methane conversion to higher hydrocarbons in a corona discharge over metal oxide catalysts with OH groups. *Applied Catalysis A: General*, v. 164, p. 21-33, 1997.

LIU, W., XU, Y., WONG, S., WANG, L., QIU, J., YANG, N. Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/H-ZSM5: A

study on the interaction between Mo species and H-ZSM-5 by using ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 120, p. 257-265, 1997.

MÉRIAUDEAU, P., TIEP, L. V., HA, V. T. T., NACCACHE, C., SZABO, G. Aromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalyst: on the possible reaction intermediates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 144, p. 469-471, 1999.

MESTL, G., SRINIVASAN, K. K. Raman Spectroscopy of monolayer-type catalysts: supported molybdenum oxides. *Catalysis Reviews*. Ed. By BELL, A. T., KLIER, K., v. 40, n. 4, p. 451-570, 1998.

MOLIJN, J. A., VAN LEEUWEN, P. W. N. M., VAN SANTEN, R. A. (EDITORS). Catalysis: An Integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, v. 79, 1993.

OGURA, M., KAGE, S., HAYASHI, M., MATSUKATA, M., KIKUCHI, E. Remarkable enhancement in durability of Pd/H-ZSM-5 zeolite catalysts for CH_4 -SCR. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.27, p. L213-L216, 2000.

OYAMA, S. T.; GREGORY, T. W.; LEWIS, K. B.; BELL, A. T.; SOMORJAI, G. A. *J. Phys. Chem.*, v.93, p. 6786-6790, 1989.

PETROBRÁS – Homepage da Internet: www.petrobras.com.br/conpet

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalysis and large-scale conversion of natural gas. *Catalysis Today*, v.21, p. 257-267, 1994.

SCHUURMAN, Y., MIRODATOS, C. Uses of transient kinetics for methane activation studies. *Applied Catalysis A: General*, v.151, p. 305-331, 1997.

SHU, Y., XU, Y., WONG, S., WANG, L., GUO, X. Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/HZSM-5 catalysts. *Journal of catalysis*, v. 170, p. 11-19, 1997.

SHU, J., ADNOT, A., GRANDJEAN, B. P. A. Bifunctional behavior of Mo/HZSM-5 catalysts in methane aromatization. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.38, p. 3860-3867, 1999.

SOLYMOSI, F., CSERÉNYI, J., SZÖKE, A., BÁNSÁGI, T., OSZKÓ, A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *Journal of Catalysis*, v.165, p. 150-161, 1997.

SOLYMOSI, F., SZÖKE, A. Conversion of ethane into benzene on Mo₂C/ZSM-5 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 166, p. 225-235, 1998.

SZÖKE, A., SOLYMOSI, F. Selective oxidation of methane to benzene over K₂MoO₄/ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.142, p. 361-374, 1996.

TYNJÄLÄ, P., PAKKANEN, T. T. Acidic Properties of the ZSM-5 modified with Ba⁺², Al⁺³ and La⁺³ ion-exchange. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 110, p. 153-161, 1996.

VAUGHAN, D. E. W. Industrial uses of zeolite catalysts. In THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ZEOLITES: SPECIAL PUBLICATION No 33, 1979, London. *The proceedings of a conference organised jointly by the inorganic chemicals group of the chemical society and the society of chemical industry*. Edited by R. P. Townsend, 1980, p. 294-328.

WANG, D., LUNSFORD, J.H., ROSYNEK, M.P. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *Journal of Catalysis*, v.169, p. 347-358, 1997.

WANG, L., XU, Y., WONG, S., CUI, W., GUO, X. Activity and stability enhancement of Mo/HZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C₂ hydrocarbons: effect of additives and pretreatment conditions. *Applied Catalysis A: General*, v.152, p. 173-182, 1997.

WECKHUYSEN, B. M., WANG, D., ROSYNEK, M. P., LUNSFORD, J. H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites. I. Catalytic Characterization. *Journal of catalysis*, v. 175, p. 338-346, 1998^a.

WECKHUYSEN, B. M., WANG, D., ROSYNEK, M. P., LUNSFORD, J. H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites. II. Catalytic Characterization by X-Ray photoelectron spectroscopy. *Journal of catalysis*, v. 175, p. 347-351, 1998^b.

WECKHUYSEN, B. M., ROSYNEK, M. P., LUNSFORD, J. H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters*, v. 52, p. 31-36, 1998^c.

WONG, S., LIU, W., WANG, L., XIEXIAN, G. Methane activation without using oxidants over supported Mo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.136, p. 7-17, 1996.

XU, Y., LIN, L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, p. 53-67, 1999.

ZENG, J., XIONG, Z., ZHANG, H., LIN, G., TSAI, K. R. Nonoxidative dehydrogenation of methane over W/HZSM-5-based catalysts. *Catalysis Letters*, v. 53, p. 119-124, 1998.

ZHANG, C., LI, S., YUAN, Y., ZHANG, W. WU, T., LIN, L. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites. *Catalysis Letters*, v.56, p. 207-213, 1998.

ZHANG, J., LONG, M., HOWE, R. Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene. *Catalysis Today*, v. 44, p. 293-300, 1998.

Anexos

Anexo 1- Conversão de metano e seletividade para benzeno obtidas a partir de variações nas condições do catalisador e da reação

Catalisador	Zeólita	Calcinação	Secagem	$T_{reac.}$ (K)	Conv. CH_4	Selet. C_6H_6	Si/Al	GHSV	Incorporação do catalisador na zeólita	Pré-tratamento do catalisador	Ref.
4% Mo_2C / H-ZSM-5	comercial PQ Corporation	773- 973 K/1h (ar ou He)	383 K/ 12h	973	Máx. de 7%	80%	35	1500 h^{-1}	Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]]	-	ZHANG, J. <i>et al.</i> (1998)
4% Mo_2C / H-ZSM-5	H-ZSM-5 comercial PQ Corporation	773- 973 K/1h (ar ou He)	383 K/ 12h	973	Máx. de 7%	80%	35	1500 h^{-1}	Mistura física de $Mo_2C/HZSM-5$: fluxo de N_2 ; carregamento do reator foi realizado em ar.	-	ZHANG, J. <i>et al.</i> (1998)
Mo_2C não- suportado	-	-	-	973	~0,2%	-	35	1500 h^{-1}	-	-	ZHANG, J. <i>et al.</i> (1998)
2% Mo / H-ZSM-5	Comercial Conteka B.V. 5020	773 K em ar/4h	393 K/4h	973	4-%	60 a 65%	25	800 h^{-1}	Método da lama: 10 g de HZSM-5/ 20 mL de [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$]] a 358 K/16 h;	fluxo de O_2 a 973 K/0,5h e com He/1h a 973 K.	WANG, D; <i>et al.</i> (1997)
2% Mo / H-ZSM-5	Na-ZSM-5 ; troca iônica com NH_4NO_3 353 K/12h	773 K/5h	363 K por 1 noite	973	8%	70%	25	800 h^{-1}	Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$]].	O_2 a 500°C/1h e He/30 min (50 mL/min).	WECKHUY SEN <i>et al.</i> (1998 ^b)
4% MoO_3 / H-ZSM-5	-	1023 K/12h fluxo de O_2	373 K por 1 noite	1023	~4% após 4 h	~65% após 4 h	26	-	Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]]	750°C/12h fluxo de O_2	MÉRIAUD EAU <i>et al.</i> (1999)
2% Mo / H-ZSM-5	Na-ZSM-5 : troca iônica com NH_4NO_3 / 353K	823 K/4h	373 K/ar 1 noite	973	10% após 1 h	70% após 1 h	25	1000 h^{-1}	Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]]	Ar/973 K e então em H_2 a 973 K/2h	SHU, J. <i>et al.</i> (1999)
2% Mo / H-ZSM-5	Na-ZSM-5 troca iônica com NH_4NO_3 / 353K	823 K/4h	373 K/ar 1 noite	973	14% após 1 h	20% após 1h	25	1000 h^{-1}	Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]]	ar/973 K/2h	SHU, J. <i>et al.</i> (1999)

Cont. Anexo 1- Conversão de metano e seletividade para benzeno obtidas a partir de variações nas condições do catalisador e da reação

Catalisador	Zeólita	Calcinação	Secagem	$T_{\text{reag.}}$ (K)	Conv. CH_4	Selet. C_6H_6 %	Si/Al	GHSV	Incorporação do catalisador na zeólita	Pré-tratamento do catalisador	Ref.
1,1 Mo/ H-ZSM-5	Na-ZSM-5 ; troca iônica com NH_4NO_3	-	-	-	10,7 %	87,6 ¹ %	14,3	800 h ⁻¹	Mistura física de MoO_3 e H-ZSM-5	Fluxo de ar até 973 K	KIM <i>et al.</i> (2000)
2Mo/ H-ZSM-5					13,2 %	88,8 %					
3,6Mo/ H-ZSM-5					11,1 %	88,9 %					
6,3Mo/ H-ZSM-5					3,4 %	84,7 %					
H-ZSM-5	Na-ZSM-5 ; troca iônica com NH_4NO_3 1N/773 K/6h	993 K/8h	393 K/ 10 h	973	0,6%	84,6%	38	1400 h ⁻¹	Impregnação com [(NH_4) ₆ Mo_7O_{24} .]	Fluxo de ar 973 K/1 h	CHEN <i>et al.</i> (1995)
1Mo/ H-ZSM-5					4,2 %	81,3 %					
2 Mo/ H-ZSM-5					6,7 %	80,8 %					
3 Mo/ H-ZSM-5					6,6 %	76,5 %					
5 Mo/ H-ZSM-5					1,5 %	55,1 %					
10 Mo/ H-ZSM-5					0,5 %	0					
20 Mo/ H-ZSM-5					1 %	0					

¹ Seletividade à aromáticos (C6-C10)

Cont. Anexo 1- Conversão de metano e seletividade para benzeno obtidas a partir de variações nas condições do catalisador e da reação

Catalisador	Zeólita	Calcinação	Secagem	$T_{reação}$ (K)	Conv. CH_4	Selet. C_6H_6	Si/Al	GHSV	Incorporação do catalisador na zeólita	Pré-tratamento do catalisador	Ref.
H-ZSM-5	Na-ZSM-5 ; troca iônica com NH_4NO_3	773 K/4 h	393K	1023 K	0,15 %	15,4 %	25	800 h^{-1}	-Cu/H-ZSM-5 foi preparada pelo método tradicional de troca de íons com uma solução de $Cu(CH_3COO)_2$ -Mistura física de MoO_3 e Cu/H-ZSM-5	Fluxo de ar até 1023 K	Li <i>et al.</i> (1999)
Cu/ H- ZSM-5					2,4 %	70,4 %					
Mo/ H- ZSM-5					7,4 %	92,7 %					
Mo/Cu- H- ZSM-5					10,1 %	94,8 %					
H-ZSM-5	H-ZSM-5 fornecida pela Nankai University	773, 873 e 973 K	383 K	973	0,1 %	16,8 %	50	-	-Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.]	-	LIU, W. <i>et al.</i> (1997)
3Mo/HZ- 773					6,3 %	94,8 %					
3Mo/HZ- 873					6,3 %	94,5 %					
3Mo/HZ- 973					3,1 %	85,8 %					
15Mo/HZ- 773					3,9 %	94,2 %					
15Mo/HZ- 973 ²					0	0					
15Mo/HZ- 973 ³					0,2 %	43,4 %					
2Mo/0.3Ru/ H-ZSM-5	Na-ZSM-5 ; troca iônica com NH_4NO_3 368 K	773 K/6h	383 K	973	14,94 $mmol^{-1}$ m^{-2}	2,11 $mmol^{-1}$ m^{-2}	50	1500 mL CH_4 / $g_{cat}h$	-Impregnação com [[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.] -impregnação com cloreto de Ru	Fluxo de ar 873 K	SHU, Y <i>et al.</i> (1997)

² após 40 min de reação

³ após 2 h de reação