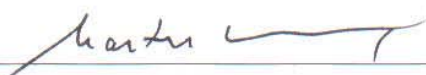


## ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Fernanda de Carvalho Muniz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:



Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.



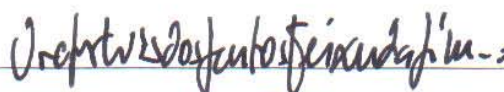
Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.



Profª. Elisabete Moreira Assaf, D.Sc.



Drª. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.



Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

MUNIZ, FERNANDA DE CARVALHO

Acoplamento Oxidativo do Metano

[Rio de Janeiro] 2007

X, 100 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, COPPE

1. Acoplamento Oxidativo do Metano

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha vida.

Aos meus pais e as minhas irmãs que sempre estiveram ao meu lado torcendo por mim.

Ao meu namorado Douglas por todo amor e carinho, principalmente nos momentos difíceis, e por toda a felicidade que vivemos juntos e que ainda viveremos mais.

Aos professores Martin Schmal e Fabio Barboza Passos pela amizade e orientação.

À Érika pela amizade e principalmente por sempre atender aos meus pedidos.

Ao Leo, pela ajuda na resolução das “pendências”.

À Dora, pela paciência e prontidão para ajudar no que fosse preciso.

Aos técnicos dos laboratórios do NUCAT: no prédio anexo, ao Macarrão; e no I-2000, à Débora, à Daniele, ao Carlos André, ao Ricardo e à Leila. Muito obrigado pela dedicação na realização das análises e na resolução de problemas.

À UERJ pela realização das análises de absorção atômica.

Aos meus amigos, que muito contribuíram para o andamento da tese, sempre fornecendo sugestões, realizando favores, apoiando em diversos assuntos.

À CAPES e à FAPERJ pela concessão das bolsas de estudo.

A todos que de alguma forma tornaram este estudo possível.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Fernanda de Carvalho Muniz

Março/2007

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Barboza Passos

Programa: Engenharia Química

O metano está disponível em grandes quantidades no gás natural, e o uso desta matéria-prima para produção de hidrocarbonetos pode se tornar de importância estratégica. Em particular, o acoplamento oxidativo do metano produzindo hidrocarbonetos  $C_2$ - $C_3$  é uma rota possível, e tem sido explorada nos últimos anos. Este trabalho teve como objetivo estudar os óxidos Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO como catalisadores para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Para isso, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização como Análise Termogravimétrica (ATG), Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-visível (DRS), entre outras, no intuito de melhor identificar os catalisadores, além dos testes catalíticos.

Os resultados das análises de caracterização mostraram que os catalisadores se tratavam de óxidos isolados, não havendo a formação de óxidos mistos. Pelas análises de TPSR verificou-se uma formação de  $H_2$ , além da formação de eteno e etano com os dois catalisadores em temperatura mais baixa que a prevista pelo equilíbrio termodinâmico. Os dois óxidos estudados se mostraram como bons catalisadores para a reação de acoplamento oxidativo. O catalisador Li/Ce/MgO apresentou uma maior seletividade em  $C_2$  em relação ao catalisador Na/Ce/MgO, apesar deste apresentar uma maior estabilidade.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Mester of Science (M.Sc.)

## OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

Fernanda de Carvalho Muniz

March/2007

Advisors: Martin Schmal

Fabio Barboza Passos

Department: Chemical Engineering

Methane is available in big quantities in the natural gas, and the use of this gas for the production of hydrocarbons can become strategically important. In particular, the oxidative coupling of methane to produce  $C_2$ - $C_3$  hydrocarbons is a possible route, and it has been investigated in the last years. The main objective of this work was the fundamental study of the oxides Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO as catalyst in the reaction of oxidative coupling of methane. For that, several characterization techniques were used, such as Thermogravimetric Analysis (TG), UV-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), among others, aiming to identify the catalysts, besides the catalytic tests.

The results of the characterization techniques showed that the catalysts were separated oxides, and no mixed oxides were formed. The TPSR's results showed that there was a formation of  $H_2$ , besides that the formation of ethene and ethane in both catalysts occurred in a lower temperature than the temperature foreseen in the thermodynamic equilibrium analysis. The studied oxides showed as good catalyst in the reaction. The Li/Ce/MgO catalyst showed a better selectivity for  $C_2$  than Na/Ce/MgO catalyst, although this one has showed better stability.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
II.1 GÁS NATURAL .....	5
II.2 CONVERSÃO DO METANO .....	8
II.2.1 Conversão Indireta .....	9
II.2.2 Conversão Direta .....	10
II.3 ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO .....	10
II.3.1 Ativação do Metano .....	14
II.3.2 Mecanismo da Reação .....	17
II.3.3 Termodinâmica .....	20
II.4 CATALISADORES UTILIZADOS .....	26
II.4.1 Catalisadores Óxidos .....	26
II.4.2 Catalisadores Metálicos .....	31
II.4.3 Perovskitas .....	32
II.4.4 Reatores a Membrana .....	33
II.4.5 Nanopartículas .....	35
<b>III - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
III.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	36
III.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO .....	37
III.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios-X.....	37
III.2.2 Análise Química por Absorção Atômica.....	37
III.2.3 Área Específica (BET).....	37

III.2.4 Difração de Raios-X (DRX).....	37
III.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)	38
III.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)....	38
III.2.7 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR) .....	39
III.3 TESTE CATALÍTICO .....	39
III.3.1 Unidade e Condições Experimentais .....	39
III.3.2 Procedimento Experimental .....	40
<b>IV - RESULTADOS .....</b>	<b>42</b>
IV.1 ÁREA ESPECÍFICA E ANÁLISE QUÍMICA .....	42
IV.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	43
IV.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) .....	45
IV.4 ESPECTROSCOPIA NO UV-VISÍVEL COM REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS).....	54
IV.5 REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR) ....	60
IV.6 TESTE CATALÍTICO .....	68
IV.6.1. Avaliação da Estabilidade dos Catalisadores .....	72
IV.6.2. Influência da Temperatura na Reação .....	77
<b>V - DISCUSSÃO .....</b>	<b>82</b>
<b>VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>90</b>
VI.1 CONCLUSÃO .....	90
VI.2 SUGESTÃO .....	91
<b>VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 - Reservas provadas de óleo e gás nas últimas décadas (BP, 2006).....	5
Figura II.2 - Distribuição geográfica de reservas provadas de gás natural (OIL AND GAS JOURNAL, 2005).....	6
Figura II.3 - Várias rotas diretas e indiretas para a produção de compostos químicos a partir de gás natural. ....	8
Figura II.4 - Mecanismo de geração de radicais (BARTSCH <i>et al.</i> , 1989).....	15
Figura II.5 - Mecanismo de geração de radicais com melhora da regeneração do sítio ativo (BARTSCH <i>et al.</i> , 1989). ....	16
Figura II.6 - Influência da Temperatura sobre a variação da Energia Livre de Gibbs (PACHECO FILHO, 1995). ....	21
Figura II.7- Análise termodinâmica, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:1$ .....	23
Figura II.8 - Análise termodinâmica, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ .....	25
Figura IV.1 - Difractogramas dos catalisadores.....	44
Figura IV.2 - ATG e ATD de nitrato de magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )...	45
Figura IV.3 - ATG e ATD de nitrato de lítio ( $\text{LiNO}_3$ ) .....	46
Figura IV.4 - ATG e ATD de nitrato de cério amoniacal ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) .....	46
Figura IV.5 - Análise Termogravimétrica dos catalisadores não calcinados .....	47
Figura IV.6 - ATG e ATD do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado.....	48
Figura IV.7 - ATG e ATD do catalisador Na/Ce/MgO não calcinado.....	49
Figura IV.8 - ATD dos catalisadores não calcinados .....	50
Figura IV.9 – ATD do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado e dos sais precursores ...	51
Figura IV.10 - ATD do catalisador Na/Ce/MgO não calcinado e dos sais precursores.	53
Figura IV.11 - Espectros de UV-visível dos catalisadores.....	54
Figura IV.12 - Espectro de UV-visível de $\text{CeO}_2$ .....	55
Figura IV.13 - Espectro de UV-visível de $\text{Li}_2\text{O}$ .....	56
Figura IV.14 - Espectro de UV-visível de $\text{Na}_2\text{O}$ .....	56
Figura IV.15 - Espectro de DRS de amostras de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , com baixas quantidades de cério ( ) : 220 ppm Ce, ( ---) 80 ppm Ce (BENSALEM <i>et al.</i> , 1995) .....	58
Figura IV.16 - Espectro de DRS de amostras de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ : (1) 8% de Ce, (2) 2,35% de Ce, (3) 1,1% de Ce (BENSALEM <i>et al.</i> , 1995) .....	59
Figura IV.17 - TPSR do catalisador Li/Ce/MgO.....	61



Figura IV.18 - TPSR do catalisador Na/Ce/MgO .....	63
Figura IV.19 – (1) Efeito da $P_{CH_4}/P_{O_2}$ na conversão ( $\circ$ ), seletividade ( $x$ ) e rendimento ( $\blacktriangle$ ) sobre o catalisador Ce/Li/MgO, $W/F = 0,0027 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{NmL}$ (BARTSCH <i>et al.</i> , 1989).....	71
Figura IV.20 - Conversão de $CH_4$ ao longo de 24h de reação.....	73
Figura IV.21 - Conversão de metano ( $\circ$ ), % $C_2$ ( $\blacktriangle$ ), % $CO_2$ ( $\blacksquare$ ) e rendimento de $C_2$ ( $\blacklozenge$ ) em função do tempo sobre o catalisador Li/Ce/MgO.....	74
Figura IV.22 - Conversão de metano ( $\circ$ ), % $C_2$ ( $\blacktriangle$ ), % $CO_2$ ( $\blacksquare$ ) e rendimento de $C_2$ ( $\blacklozenge$ ) em função do tempo sobre o catalisador Na/Ce/MgO.....	75
Figura IV.23 - Conversão de metano ( $\circ$ ), seletividade em $C_{2+}$ ( $x$ ) e rendimento de $C_{2+}$ ( $\blacktriangle$ ) como função do tempo sobre o catalisador Ce/Li/MgO, $T = 750^\circ\text{C}$ , $P_{CH_4}/P_{O_2} = 2$ , $W/F = 0,16 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{NmL}$ , $P_{abs} = 1,2 \text{ bar}$ (BARTSCH <i>et al.</i> , 1989)....	76
Figura IV.24 - % de $C_2$ nos produtos .....	77
Figura IV.25 - % de $CO_2$ nos produtos.....	78
Figura IV.26 - Rendimento em $C_2$ .....	78

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 - Condições da análise cromatográfica.....	40
Tabela III.2 - Condições da reação de acoplamento.....	41
Tabela IV.1 - Análise química dos catalisadores .....	42
Tabela IV.2 - Resultados do Teste Catalítico, W/F = 0,01 g.min/mL.....	68
Tabela IV.3 – Energias de ativação aparentes para conversão global do metano .....	79

## **I - INTRODUÇÃO**

Sabe-se da previsão de uma maior disponibilidade de gás natural em relação ao petróleo num futuro próximo. De acordo com esse fato, é grande o interesse pela utilização desse gás.

As enormes reservas de metano, encontradas freqüentemente em regiões remotas, poderiam servir como matéria-prima para a produção de produtos químicos. Além disso, essas reservas estão crescendo mais rapidamente que as de petróleo, e essa tendência deve se estender por todo o século XXI (LUNSFORD, 2000).

O metano está disponível em grandes quantidades no gás natural, geralmente cerca de 75% em peso, e o uso desta matéria-prima para produção de hidrocarbonetos pode se tornar de importância estratégica (ANDERSON e TSAI, 1985).

Embora o metano seja usado atualmente em aplicações importantes como a geração de hidrogênio para a síntese de amônia, seu potencial para a produção de etileno ou de combustíveis de hidrocarbonetos líquidos ainda não foi completamente explorado.

A transformação do metano, neste caso, pode ser feita basicamente por duas maneiras: por via direta ou por via indireta, onde se forma um produto intermediário numa primeira etapa e a partir deste são produzidos hidrocarbonetos (ANDERSON e TSAI, 1985).

Atualmente, estudos têm sido feitos a respeito de alguns métodos para a utilização do metano, como:

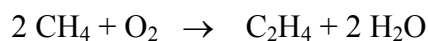
- Reforma a vapor, reforma com CO<sub>2</sub> ou oxidação parcial do metano, gerando monóxido de carbono e hidrogênio, seguido pela reação de Fischer-Tropsch;
- Oxidação direta do metano a metanol e formaldeído;
- Acoplamento oxidativo do metano a etileno;
- Conversão direta a compostos aromáticos e hidrogênio na ausência do oxigênio.

Como a reforma é um processo que consome grande quantidade de energia, esforços têm sido feitos para desenvolver reações de conversão direta produzindo compostos parcialmente oxidados, como metanol, e produtos do acoplamento oxidativo do metano, como etano e etileno (SPINICCI *et al.*, 2001).

Os métodos diretos para a conversão do metano em produtos desejados têm a vantagem de pular a etapa de formação do gás de síntese, que é de alto custo. Portanto, conceitualmente, os métodos diretos deveriam ter uma vantagem econômica sobre os métodos indiretos, mas nenhum processo direto progrediu a um estágio comercial.

Em particular, o acoplamento oxidativo do metano produzindo hidrocarbonetos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> é uma rota possível, e que tem sido explorada nos últimos anos (SU *et al.*, 2003).

Na reação de acoplamento oxidativo, metano e oxigênio reagem em temperaturas elevadas formando eteno (LUNSFORD, 2000):



O mecanismo da reação inicia-se pela formação de radicais metila (CH<sub>3</sub>·) através da remoção de um átomo de hidrogênio do metano sobre o sítio catalítico, que em seguida combinam-se na fase gasosa para formar etano, sendo posteriormente desidrogenado a eteno.

A reação de acoplamento oxidativo do metano a etano e etileno é altamente exotérmica e bem favorecida do ponto de vista termodinâmico. Porém, a maior dificuldade é a quebra da primeira ligação C – H, o que implica que a reação deve ocorrer a altas temperaturas ( $\geq 700^{\circ}\text{C}$ ), o que pode levar a:

- a) Ocorrência de reação homogênea na fase gasosa, levando a reações paralelas;
- b) Estabilização cinética dos produtos, com possibilidade de reações consecutivas;
- c) Limitações de transferência de massa.

Todos esses possíveis fenômenos diminuem a seletividade a hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  e pode levar à desativação do catalisador (SPINICCI e TSAI, 2001).

O grande problema do acoplamento oxidativo está na obtenção de conversão e seletividade em eteno em níveis economicamente atraentes, além da estabilidade dos catalisadores.

Os catalisadores de óxidos básicos, puros ou em combinação, são considerados bons catalisadores para a reação de acoplamento do metano (ISTADI e AMIN, 2006b).

Os óxidos de metais alcalinos terrosos puros são ativos para esta reação, porém quando promovidos por metais alcalinos apropriados, a conversão e a seletividade aumentam sensivelmente.

Sabe-se também que a adição de cério sobre o sistema Li/MgO leva a uma melhora na atividade do catalisador, que foi atribuída à atuação do cério como promotor, melhorando a regeneração dos sítios ativos (PACHECO FILHO *et al.*, 2000, BARTSCH *et al.*, 1989).

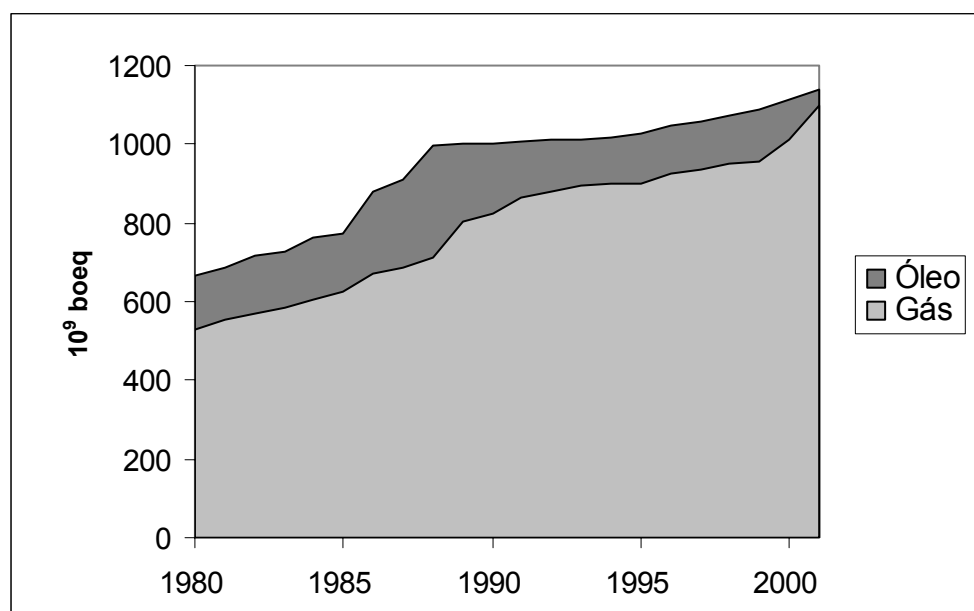
Neste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar e entender o mecanismo e a cinética da reação de acoplamento oxidativo de metano, utilizando como catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO.

Utilizando-se diversas técnicas de caracterização, como Fluorescência de Raios-X (FRX) e Absorção Atômica, Área BET, Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG), Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR) e Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS), deseja-se identificar as propriedades dos catalisadores. Através de testes catalíticos, foi avaliada a influência da temperatura na reação de acoplamento oxidativo do metano, além da avaliação da estabilidade dos catalisadores.

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 GÁS NATURAL

As reservas mundiais de gás natural provadas têm crescido bastante nos últimos anos, conforme pode ser visto na Figura II.1. Pode-se observar também uma tendência de maior crescimento das reservas de gás que as de petróleo.



**Figura II.1 - Reservas provadas de óleo e gás nas últimas décadas (BP, 2006)**

No período 1964-2005, a produção brasileira de gás natural cresceu 7,4% a.a., em média, tendo ocorrido um grande salto na década de 1980. A evolução das reservas de gás natural no país apresenta um comportamento muito próximo ao das reservas de petróleo, devido principalmente à ocorrência de gás natural sob a forma associada. Há, no entanto, a expectativa de que novas reservas de gás natural sejam descobertas, eminentemente sob a forma não-associada (ANP, 2006).

O gás natural possui em sua constituição entre 70 e 98% de metano, com hidrocarbonetos maiores (etano a hexano) presentes em quantidades no máximo de 16%, enquanto os diluentes (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) podem estar presentes até no máximo de 15%, dependendo do lugar onde o gás é produzido (ROSS *et al.*, 1996).

O metano é o maior constituinte do gás natural. Sua importância como principal fonte energética e química do século XXI resulta do aumento das descobertas de reservas mundiais de gás natural. Esta expectativa cresce à medida que há um esgotamento das reservas de óleo e torna-se evidente a influência dos efeitos dos compostos derivados de petróleo sobre o meio ambiente.

As reservas mundiais de gás natural são estimadas em 6 trilhões de m<sup>3</sup>, sendo que a maioria está localizada em lugares de difícil acesso.

A distribuição geográfica das reservas de gás provadas no mundo pode ser vista na Figura II.2

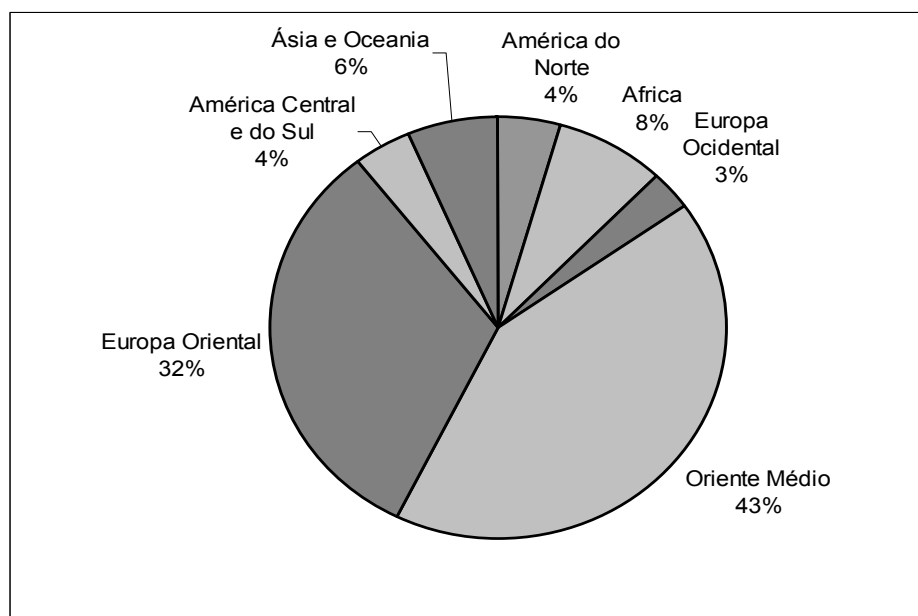


Figura II.2 - Distribuição geográfica de reservas provadas de gás natural (OIL AND GAS JOURNAL, 2005)



Boa parte das reservas está localizada na ex-URSS e no Oriente Médio. Uma grande parte do gás está localizada em regiões remotas do planeta, como o Alasca, Indonésia e Mar do Norte.

Ao contrário do óleo combustível, para o qual o custo de transporte é marginal, o custo do transporte de gás natural é muito alto. O metano não pode ser liquefeito a temperatura ambiente apenas com o aumento da pressão, necessitando também refrigeração. Pode-se utilizar também tubulações de gás, mas a pressão requerida é de cerca de 80 bar. Portanto, grande parte do gás produzido juntamente com o óleo é queimada ou re-injetada nos reservatórios. Do gás que é transportado para os centros metropolitanos, 93-95% é usado para a geração de energia barata. O restante 5-7% é usado largamente para a geração do gás de síntese para a produção de amônia e metanol (LUNSFORD, 1990).

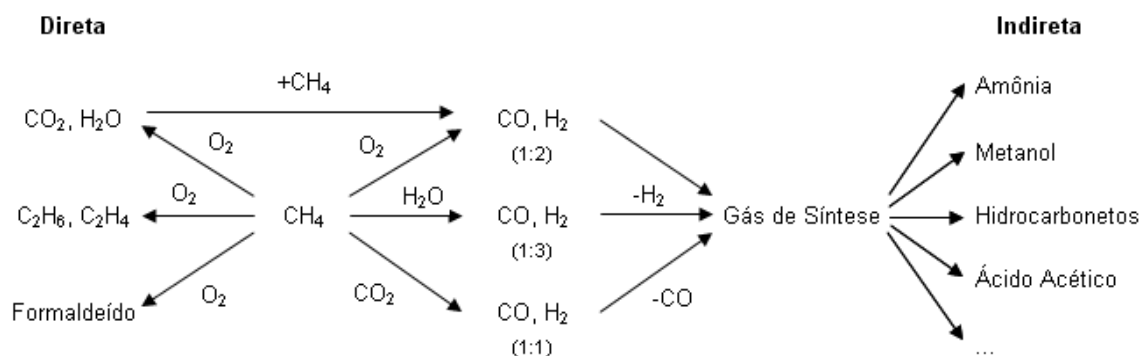
O transporte pode ser facilitado se for possível transformar o metano gasoso em um combustível líquido a temperatura e pressão ambientes, que não necessite dos processos de compressão ou refrigeração. Portanto, existe um interesse na conversão de metano em produtos líquidos com maior peso molecular.

A conversão do metano em hidrocarbonetos maiores tem atraído muito interesse como uma maneira de adicionar valor ao gás natural. A conversão do metano, através da conversão direta ou indireta, em produtos químicos e combustíveis é um dos problemas tecnologicamente mais importantes e desafiadores em face da industrialização dos países nos últimos anos (LUNSFORD, 1990).

## II.2 CONVERSÃO DO METANO

Têm-se aplicado grandes esforços no estudo da conversão direta e indireta do metano. A conversão direta envolve a oxidação seletiva do metano levando a metanol e formaldeído, e o acoplamento oxidativo do metano, levando a hidrocarbonetos  $C_2$  ( $C_2H_6$  e  $C_2H_4$ ). A conversão indireta requer a conversão do metano em gás de síntese ( $CO + H_2$ ), através da reforma do metano ou pela oxidação parcial, e posterior conversão do gás de síntese em uma série de compostos químicos através da tecnologia de Fischer-Tropsch (WANG *et al.*, 2005).

Pode-se ver na Figura II.3 um sumário dos vários produtos químicos que podem ser produzidos a partir do gás natural, juntamente com o tipo de reação envolvida nessas conversões (ROSS *et al.*, 1996).



**Figura II.3 - Várias rotas diretas e indiretas para a produção de compostos químicos a partir de gás natural.**

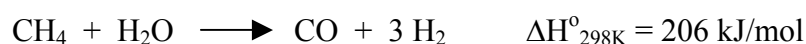
Comparada à conversão indireta, a conversão direta é a rota mais econômica e desafiadora pelo fato de não requerer etapas intermediárias, porém nenhuma rota chegou a um estágio comercial até hoje (WANG *et al.*, 2005).

## II.2.1 Conversão Indireta

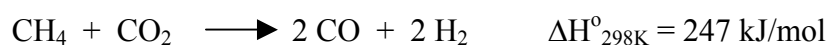
Todos os métodos indiretos para utilização do metano requerem a geração do gás de síntese, CO e H<sub>2</sub>, para posterior síntese de produtos químicos pela reação de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos e álcoois de cadeias maiores.

A produção de CO e H<sub>2</sub> pode ser alcançada por três principais processos, ou pela combinação deles (LUNSFORD, 2000):

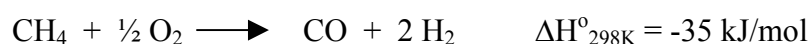
1) Reforma a vapor:



2) Reforma seca, ou reforma com CO<sub>2</sub>:



3) Oxidação parcial:



As reações de reforma são altamente endotérmicas e necessitam grandes equipamentos de transferência de calor. Em contrapartida, a oxidação parcial é levemente exotérmica, porém necessita de oxigênio ou ar. Cada um desses processos possui vantagens e desvantagens. A tendência, segundo LUNSFORD (2000) seria pela oxidação parcial. Outros autores, como ROSTRUP-NIELSEN (2002) afirmam ser a melhor escolha a reforma autotérmica.

## II.2.2 Conversão Direta

Dentre os métodos diretos de conversão do metano, algumas rotas são citadas abaixo (LUNSFORD, 2000):

- 1) Síntese de metanol e formaldeído: formação de oxigenados a partir de metano, utilizando a enzima metano mono-oxigenase (MMO);
- 2) Acomplamento oxidativo do metano (AOM): na reação de AOM, metano e oxigênio reagem sobre um catalisador para formar etano como produto primário e eteno como produto secundário;
- 3) Conversão em aromáticos sem oxidante: conversão catalítica do metano em benzeno, tolueno e naftaleno, cuja conversão teórica é limitada pelas considerações termodinâmicas.

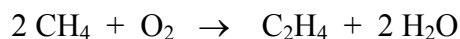
## II.3 ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Em indústrias químicas, hidrocarbonetos  $C_2$  (etano, eteno/etileno e etino) são importantes componentes químicos básicos para a produção de compostos de alto valor, sendo o eteno um dos mais importantes (ISTADI e AMIM, 2006a, HE *et al.*, 2004).

Atualmente, a produção de  $C_2$  é feita através da pirólise do petróleo. Com a gradual diminuição das fontes de petróleo, tem-se investido em rotas alternativas para a produção de etileno no mundo todo (HE *et al.*, 2004).

O acoplamento oxidativo do metano a etileno é uma das mais importantes rotas de conversão direta do gás natural a compostos químicos. Um grande número de estudos tem sido realizado desde o estudo pioneiro de Keller e Bhasin, tendo-se conseguido progressos consideráveis (WANG *et al.*, 2005).

Na reação de acoplamento oxidativo, CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> reagem sobre um catalisador em temperaturas elevadas formando etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) como produto primário, que posteriormente pode ser desidrogenado a eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), produto secundário:



Para que a reação de acoplamento oxidativo do metano a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> (etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, e eteno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ocorra, é necessária uma elevada energia. Na presença de catalisadores, esta reação ocorre na faixa de temperatura entre 950-1100K. Esta faixa de temperatura elevada utilizada para a reação diminui a seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e pode levar à desativação do catalisador.

A dificuldade na obtenção de boas seletividades está ligada ao fato de, sob as condições de reação, os produtos formados (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>) serem mais reativos que o próprio reagente e poderem sofrer oxidação a monóxido ou dióxido de carbono na fase gasosa ou na superfície do catalisador (MARTIN *et al.*, 1989).

Não é possível afirmar que os mecanismos das várias reações que ocorrem no acoplamento oxidativo de metano sejam conhecidos em toda sua extensão. Alguns fatos, no entanto, são conhecidos sobre o acoplamento oxidativo de metano. Por exemplo, óxidos básicos favorecem a formação de hidrocarbonetos C<sub>2</sub>, ao passo que óxidos ácidos favorecem a oxidação total do metano, levando a óxido de carbono e água. No entanto, como a temperatura de reação é alta, os catalisadores normalmente estudados para essa reação desativam rapidamente, seja por sinterização seja por sublimação da fase ativa.

Grande parte dos estudos relatados foi realizada em reatores de leito fixo no modo de operação de co-alimentação, isto é, alimentação simultânea de metano e o

oxidante ( $O_2$ ) no reator. Nesta operação, a seletividade a  $C_2$  é baixa devido à oxidação total dos produtos pelo oxigênio gasoso (WANG *et al.*, 2005). Para diminuir os efeitos decorrentes da grande quantidade de calor gerado na reação, normalmente utiliza-se nitrogênio ou hélio como diluente na alimentação, e às vezes, partículas inertes misturadas ao leito catalítico.

TYE *et al.* (2002) desenvolveram um modelo unidimensional para a reação de acoplamento oxidativo do metano, utilizando  $La_2CO_3/CaO$  como catalisador, em um reator de leito fixo. Testou-se o modelo para os modos de operação isotérmico e adiabático e não-isotérmico. Os parâmetros estudados foram: razão  $CH_4/O_2$ , temperatura, velocidade espacial e efeito de diluição pela presença de  $N_2$  e  $H_2O$  na carga. Os resultados mostraram que elevadas razões  $CH_4/O_2$  favoreciam a reação, mas levavam a baixos rendimentos de  $C_2$ , devido ao oxigênio insuficiente, no modo isotérmico. A presença de inertes na carga levou a efeitos positivos no rendimento do processo. Os modos não-isotérmicos e adiabáticos levaram ao aumento da temperatura durante a reação, levando a uma série de reações que afetaram a conversão do sistema, rendimento e seletividade dos produtos.

Segundo AMIN e PHENG (2006), na reação de acoplamento oxidativo do metano, a seletividade a etano é usualmente maior que a eteno. Porém, o eteno é mais reativo e também uma importante matéria-prima para a indústria química. Um método possível para aumentar o rendimento em eteno é adicionar um adsorvente para a contínua remoção dos produtos olefínicos, que são recuperados depois por tratamento térmico. O metano não reagido é reciclado, depois da separação por adsorção seletiva. Outra alternativa é adicionar um reator após o processo de acoplamento oxidativo do metano, para que o eteno presente na corrente de produto da reação possa ser convertido em aromáticos ou gasolina. Porém, o etano continua restando na corrente de reciclo

juntamente com o metano não reagido e uma etapa adicional de desidrogenação do etano é necessária. Essa etapa de desidrogenação do etano pode ocorrer no mesmo reator de acoplamento oxidativo, mas a reação necessita de altas temperaturas, ou seja, temperaturas 50°C a 100°C mais elevadas que a temperatura ótima de operação para a produção de hidrocarbonetos C<sub>2</sub>. É necessário, portanto determinar a condição ótima de operação para atingir o máximo rendimento em eteno.

MACHOCKI e DENIS (2002) estudaram as reações simultâneas de acoplamento oxidativo do metano e desidrogenação de etano em catalisadores Na/CaO. Verificaram que a alimentação de etano junto com metano leva a menor conversão do metano. Observaram também um aumento da produção de etileno, devido à desidrogenação do etano, porém, a razão eteno/etano não sofreu grandes alterações.

Apesar da reação de acoplamento oxidativo do metano para a formação de hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e as reações secundárias produzindo CO<sub>x</sub> serem altamente exotérmicas, tem-se dado pouca atenção em pesquisas sobre os efeitos térmicos durante a reação. Foram relatados *hot spots* de 150°C e 250°C na reação de acoplamento oxidativo do metano sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO, respectivamente. Em linhas gerais, os *hot spots* podem, obviamente, levar a conseqüências ruins na operação do reator, como desativação de catalisador, reações secundárias indesejáveis e decomposição térmica dos produtos. Porém, mais recentemente, estudos têm sido feitos utilizando o efeito térmico como uma fonte de energia para a reação de acoplamento oxidativo a baixas temperaturas (320-600°C) (WANG *et al.*, 2006a).

Recentemente, a conversão do gás natural utilizando CO<sub>2</sub> como agente oxidante tem recebido atenção considerável. Como CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> são componentes do gás natural, com suas composições variando de lugar para lugar, a conversão desses gases tem

implicação significativa na utilização do gás natural nas indústrias petroquímicas e de combustíveis líquidos baseados no gás natural.

O acoplamento oxidativo do metano utilizando CO<sub>2</sub> é uma rota alternativa para a produção de químicos básicos, além de utilizar o CO<sub>2</sub> como benefício ambiental para processos químicos. ISTADI e AMIN (2006a, 2006b) estudaram a reação utilizando catalisadores a base de CeO<sub>2</sub> (CaO-MnO/CeO<sub>2</sub>) obtendo bons rendimentos e seletividades.

As reações podem ser representadas por (ISTADI e AMIN, 2006a):



### **II.3.1 Ativação do Metano**

Sabe-se que a reação de acoplamento oxidativo do metano ocorre segundo um mecanismo heterogêneo-homogêneo onde a molécula de metano sofre uma cisão homolítica da ligação C-H na superfície do catalisador (heterogêneo) formando o radical metila, CH<sub>3</sub>•, que é liberado para a fase gasosa onde ocorre o acoplamento a outro radical, formando etano (homogêneo) (LUNSFORD, 1990).

Segundo LUNSFORD (1990), utilizando a técnica de ressonância do spin eletrônico numa matriz de isolamento (MIESR), foram obtidas evidências da geração dos radicais metila na superfície do catalisador. Esta técnica envolve a captura dos radicais numa matriz sólida de argônio localizada após o leito catalítico, analisando então esses radicais, quanto ao tipo e quantidade, utilizando ressonância de spin eletrônico (ESR).



A Figura II.4 mostra o mecanismo de geração de radicais metila. Do lado direito temos o ciclo redox, para metais multivalente como Mn, Sn, Pb, Ce e Sm, proposto por Keller e Bhasin (1982). Do lado esquerdo temos o ciclo para catalisadores óxidos de metais que possuem um único estado de oxidação, como metais alcalinos terrosos e de terras raras (BARTSCH *et al.*, 1989).

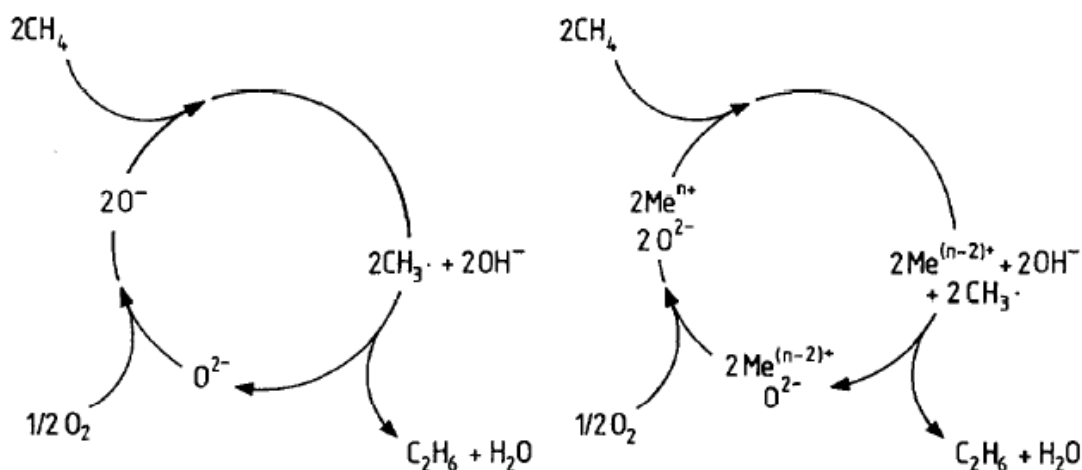


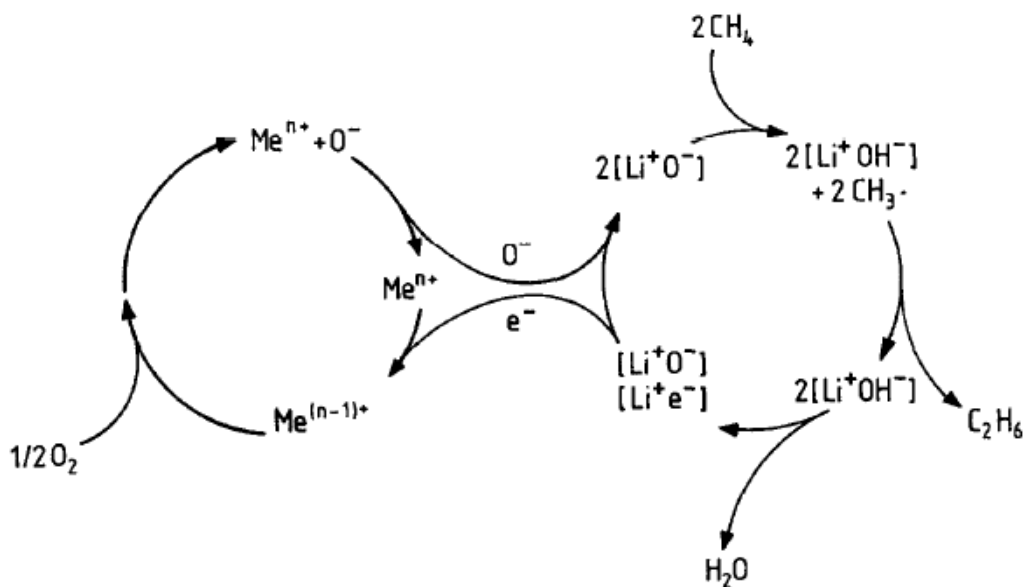
Figura II.4 - Mecanismo de geração de radicais (BARTSCH *et al.*, 1989).

Se os efeitos de adsorção e dessorção podem ser negligenciados, há nos dois casos pelo menos duas principais etapas envolvidas: uma é a etapa de reação de uma molécula de metano com o oxigênio da rede formando grupo hidroxila e radicais metila, que produzem etano por recombinação. Outra etapa é a regeneração do sítio ativo que ocorre com o oxigênio da fase gasosa. Forma-se também água como um subproduto (BARTSCH *et al.*, 1989).

Na literatura, normalmente considera-se a abstração do átomo de hidrogênio como sendo a etapa controladora da reação. Essa abstração ocorre em espécies  $O^-$ , que são consideradas como sendo os sítios ativos (BARTSCH *et al.*, 1989).

Portanto, pode-se melhorar todo o processo através do aumento da taxa de regeneração, que pode ser conseguida com a adição de um componente extra.

Temos, portanto, uma modificação do mecanismo de ativação do metano, mostrado pela Figura II.5.



**Figura II.5 - Mecanismo de geração de radicais com melhora da regeneração do sítio ativo (BARTSCH *et al.*, 1989).**

Nesse caso, um metal multivalente age como um transportador de carga. Ele regenera o sítio ativo e é reoxidado pelo oxigênio da fase gasosa.

Considera-se como centro ativo para a formação do radical metila no caso de catalisadores de Li/MgO, o centro  $[Li^+O^-]$ , identificado por ressonância paramagnética de elétron (EPR), ou íons  $O^-$  que estão em equilíbrio com esses centros. Os centros  $[Li^+O^-]$  são formados pela substituição do Mg pelo Li na rede de MgO, que é possível já que os raios dos íons  $Li^+$  e  $Mg^{+2}$  são equivalentes (MALLENS *et al.*, 1996, AMIN e PHENG, 2006).

Além do ânion  $O^-$ , outras formas reativas do oxigênio também foram mencionados como sendo ativas para o acoplamento oxidativo do metano, entre eles o

ânion superóxido  $O_2^-$ , o ânion óxido  $O_2^-$ , o ânion peróxido  $O_2^{2-}$  e o ânion  $O_3^-$  (MALLENS *et al.*, 1996).

MALLENS *et al.* (1996) estudaram o acoplamento oxidativo sobre MgO, Li/MgO e Sn/Li/MgO e concluíram que o oxigênio interage fortemente com a superfície por adsorção dissociativa reversível. E que tanto o oxigênio da superfície quanto o oxigênio bulk participam da reação. A promoção com lítio, e mais ainda com estanho, aumenta a mobilidade do oxigênio na fase bulk e aumenta a quantidade de oxigênio susceptível à troca por unidade de área superficial. O mesmo foi observado para  $La_2O_3$  promovido com Sr.

Segundo WU *et al.* (1993) os centros  $[Li^+O^-]$  não estão diretamente envolvidos na etapa de ativação do metano, mas sim promovem a formação de centros tipo-F (defeitos) na região da superfície do catalisador que seriam então responsáveis pela ativação do metano. A presença do Li no MgO aparentemente aumenta a produção desses defeitos, como consequência da substituição do  $Mg^{+2}$  por  $Li^+$  na rede do óxido de magnésio.

### II.3.2 Mecanismo da Reação

A conversão catalítica de metano em etano e eteno, juntamente com a formação dos subprodutos  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e uma pequena quantidade de hidrocarbonetos maiores envolve uma complexa rede de reações. Várias classes de óxidos metálicos estudados geram os radicais  $CH_3\cdot$  na sua superfície, e esses radicais emanam para a fase gasosa e podem (SHI *et al.*, 1992):

- i) acoplar com outro radical para formar  $C_2H_6$ ;
- ii) participar de uma cadeia de reações homogêneas;
- iii) reagir na superfície do catalisador.

A extensão de cada um desses caminhos deve ditar a seletividade do processo.

A formação do radical pode ser representada por:

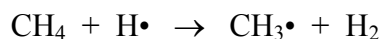
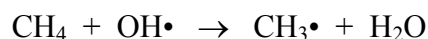
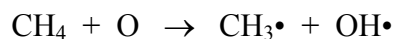
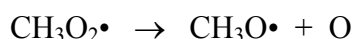
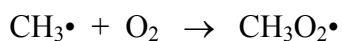


Com a posterior junção dos radicais em fase gasosa:



Onde  $(\text{H}\cdot)_s$  representa o átomo de hidrogênio que é removido na superfície do catalisador, na verdade como íon  $\text{OH}^-$  (LUNSFORD, 1990).

Até este ponto implicou-se que a fonte primária de radicais metila é a superfície do catalisador. Porém, em presença de  $\text{O}_2$ , reações em cadeia ocorrem em fase gasosa, resultando na multiplicação desses radicais. Esse mecanismo é mostrado pelas reações homogêneas (LUNSFORD, 1990):



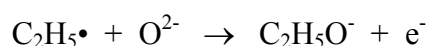
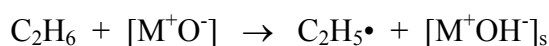
Tanto o etano quanto o eteno se oxidam a dióxido de carbono na superfície do catalisador. O monóxido de carbono também é oxidado a dióxido de carbono na

superfície do catalisador. Em paralelo a formação de eteno, o metano também é diretamente convertido a dióxido de carbono (MALLENS *et al.*, 1996).

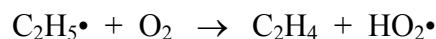
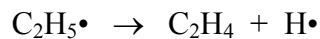
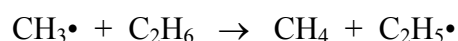
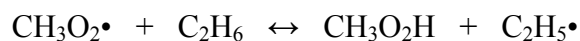
Uma limitação para alcançar altos rendimentos em C<sub>2</sub> é o fato de etano e eteno serem geralmente mais susceptíveis a oxidação que o metano. Assim, à medida que a pressão parcial dos produtos aumenta, os mesmos irão competir pelos sítios ativos na superfície do catalisador, e, além disso, poderão ser oxidados na fase gasosa. Esse último processo pode ser minimizado operando sobre limitação de oxigênio ou em modo cíclico (LUNSFORD, 1990).

A reação sobre Li/MgO pode ser modelada como: a 700°C, CH<sub>4</sub> é ativado principalmente na superfície do catalisador, e os radicais CH<sub>3</sub>• resultantes se acoplam em fase gasosa. Reações secundárias do radical metila com a superfície não são as principais fontes de CO<sub>x</sub> sobre esse catalisador. À medida que a conversão do metano aumenta, a extensão de CO<sub>x</sub> formado pela reação em fase gasosa de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aumenta. Na superfície, a taxa limitante da reação é a formação do radical metila ou a incorporação do oxigênio, dependendo da pressão parcial dos reagentes. O rendimento em C<sub>2</sub> obtido no acoplamento oxidativo a 700°C é determinado principalmente pela oxidação homogênea do etano e eteno (SHI *et al.*, 1992, LUNSFORD, 1990).

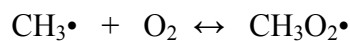
O etano produzido pela reação de acoplamento reage posteriormente para formar eteno na superfície do catalisador (PACHECO FILHO, 1995):



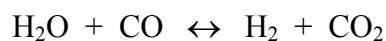
Ou na fase gasosa:



Onde o radical  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  é formado pela reação em fase gasosa do oxigênio livre com o radical metila:



Diversos autores observaram formação de hidrogênio, cuja origem mais provável é a reação de deslocamento “water-gas shift” (PACHECO FILHO, 1995):



### II.3.3 Termodinâmica

A Figura II.6 mostra a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) em função da temperatura para diversas reações do acoplamento do metano, com ou sem oxigênio gasoso.

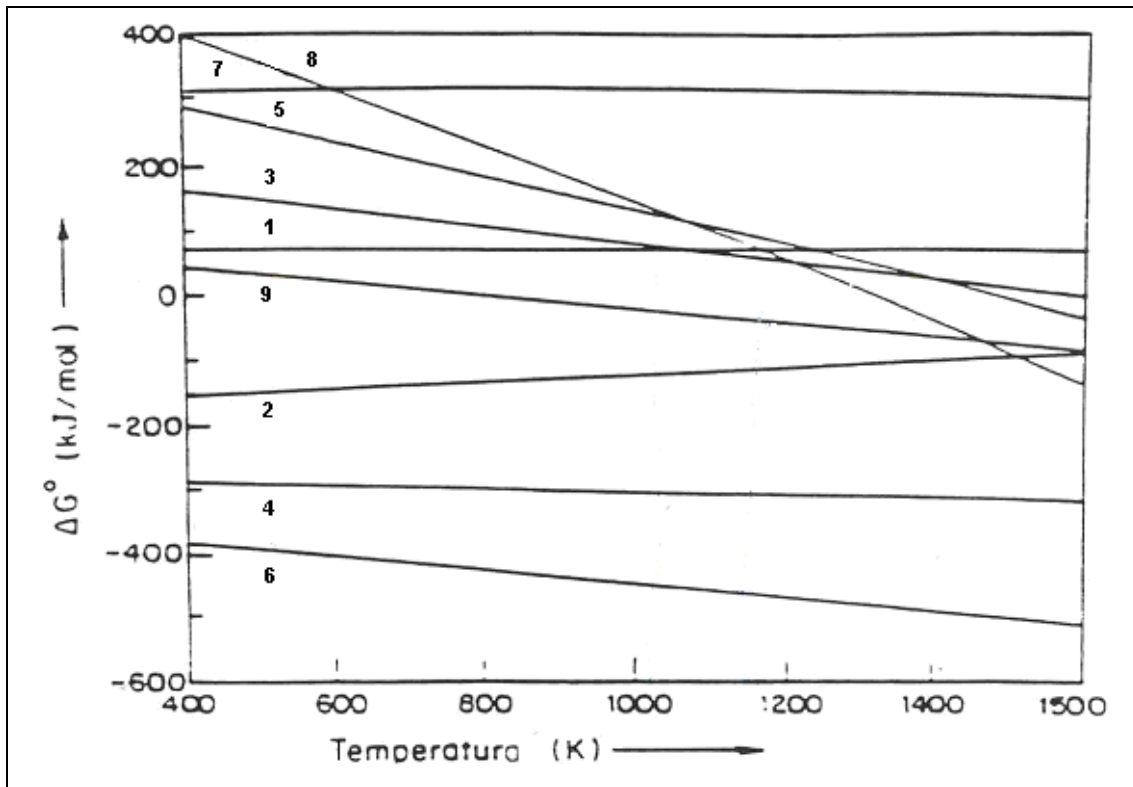


Figura II.6 - Influência da Temperatura sobre a variação da Energia Livre de Gibbs (PACHECO FILHO, 1995).

- |  |  |
|--|--|
| (1) $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$                                  | (6) $2 \text{CH}_4 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ |
| (2) $2 \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ | (7) $6 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + 5 \text{H}_2$                       |
| (3) $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$                                | (8) $6 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9 \text{H}_2$                          |
| (4) $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$             | (9) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{Grafite} + 2 \text{H}_2$                                  |
| (5) $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$                                |  |

Pode-se observar que a reação de acoplamento oxidativo do metano (reação 4) é termodinamicamente favorável, ou seja, possui  $\Delta G^\circ < 0$ , para uma ampla faixa de temperatura.

Apesar da reação (6) ser termodinamicamente favorável, o acetileno praticamente não é encontrado nos produtos da reação, de acordo com dados relatados na literatura (PACHECO FILHO, 1995).

Além das reações de acoplamento, outras reações também podem ocorrer durante o acoplamento oxidativo do metano, apresentadas a seguir:

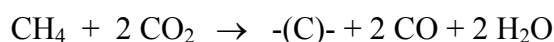
#### A) DESIDROGENAÇÃO DO ETANO



#### B) REAÇÕES DE OXIDAÇÃO



#### C) FORMAÇÃO DE COQUE



### III.3.3.1 Análise de Equilíbrio Termodinâmico

Uma análise do equilíbrio termodinâmico do sistema foi realizada pelo método de minimização da energia livre de Gibbs, empregando-se o software PRO II, no módulo reator de Gibbs. A Figura II.7 mostra o resultado obtido, utilizando como carga metano e oxigênio, numa razão  $CH_4 : O_2 = 5:1$ , variando-se a temperatura na faixa de 25 a 1400°C.



Foi avaliada a presença dos seguintes componentes como produto da reação:  
 $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

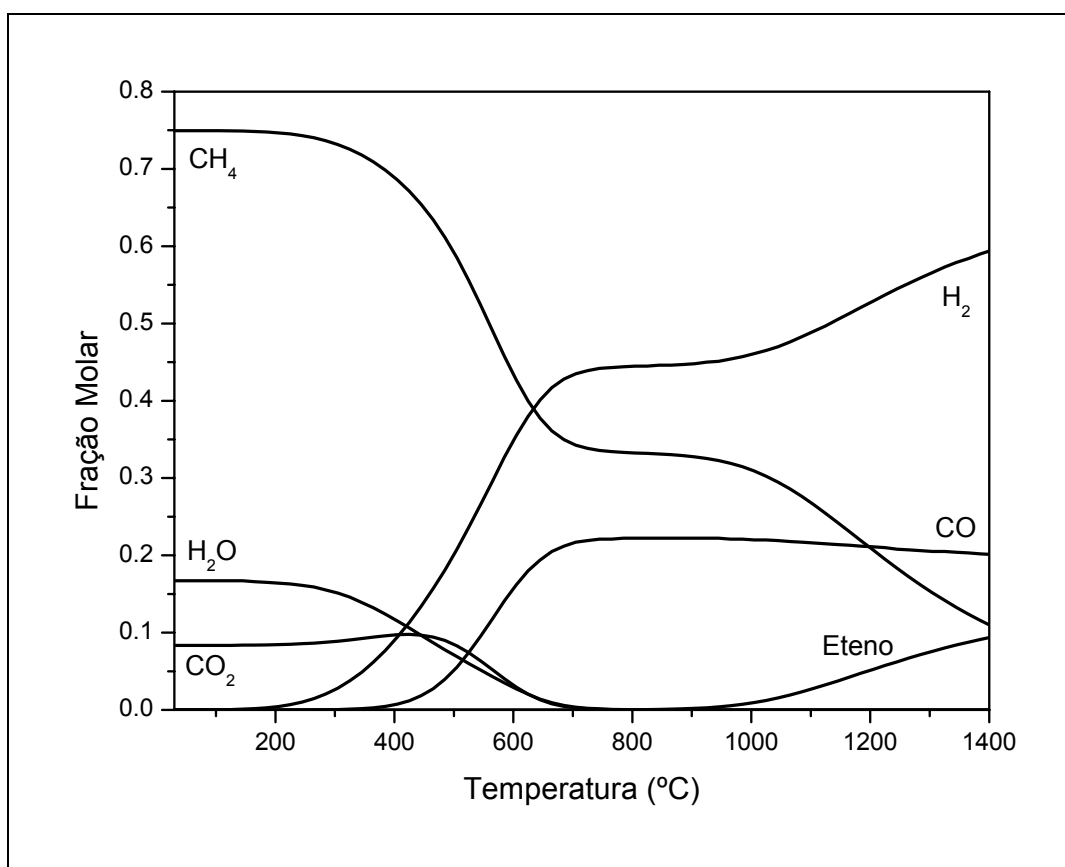
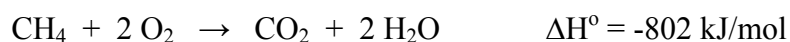


Figura II.7– Análise termodinâmica,  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:1$

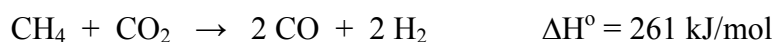
Pode-se observar que para temperaturas abaixo de 200°C nota-se somente a presença de metano,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , os dois últimos como resultado da reação de oxidação total do metano, com consumo total de oxigênio:



A partir de 200°C se inicia o consumo de  $\text{H}_2\text{O}$ , levando a formação de  $\text{H}_2$  e também de  $\text{CO}$ , pela reação de reforma a vapor do metano:



Em temperaturas maiores que 400°C inicia-se o consumo de CO<sub>2</sub>, pela reação de reforma do metano com CO<sub>2</sub>:



ZHU *et al.* (2001) mostraram que para razões de O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> menores que 0,5 e em temperaturas baixas (abaixo de 1073 K), a reação de oxidação parcial e combustão total coexistem, produzindo uma mistura de H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, além do excesso de CH<sub>4</sub>, já que todo o oxigênio é consumido.

Sabe-se também que a temperatura tem um efeito significativo no rendimento de CO e H<sub>2</sub>. Em baixas temperaturas, o metano pode não ser completamente convertido, resultando em baixos rendimentos de CO e H<sub>2</sub>. Porém, em altas temperaturas a reação de oxidação parcial domina e o rendimento em CO e H<sub>2</sub> aumenta (ZHU *et al.*, 2001).

A partir de 700°C há o consumo total de H<sub>2</sub>O, levando a estabilização dos produtos CO e H<sub>2</sub>, e também do reagente metano até a temperatura de 950°C.

A partir de 950°C observa-se o início da formação de eteno, levando ao consumo de CH<sub>4</sub> e formação também de H<sub>2</sub>, pela reação de acoplamento desidrogenativo, ou seja, sem a presença de oxigênio:



Segundo ZHU *et al.* (2001), pode haver a formação de hidrocarbonetos como etano, eteno e etino durante a reação de oxidação parcial, porém em quantidades muito

pequenas. Em condição rica em combustível e em altas temperaturas, o eteno pode atingir níveis notáveis, conforme observa-se na Figura II.7.

Não se observa a presença de etano pela análise termodinâmica.

Sabe-se que, normalmente, os estudos realizados sobre geração de gás de síntese a partir da reação de oxidação parcial do metano, utilizam como mistura reacional uma razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  de 2:1, de acordo com a estequiometria da reação.

Assim sendo, para fins de comparação, realizou-se uma análise do equilíbrio termodinâmico, da mesma forma que a realizada anteriormente, porém considerando uma razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  de 2:1. A Figura II.8 mostra o resultado obtido.

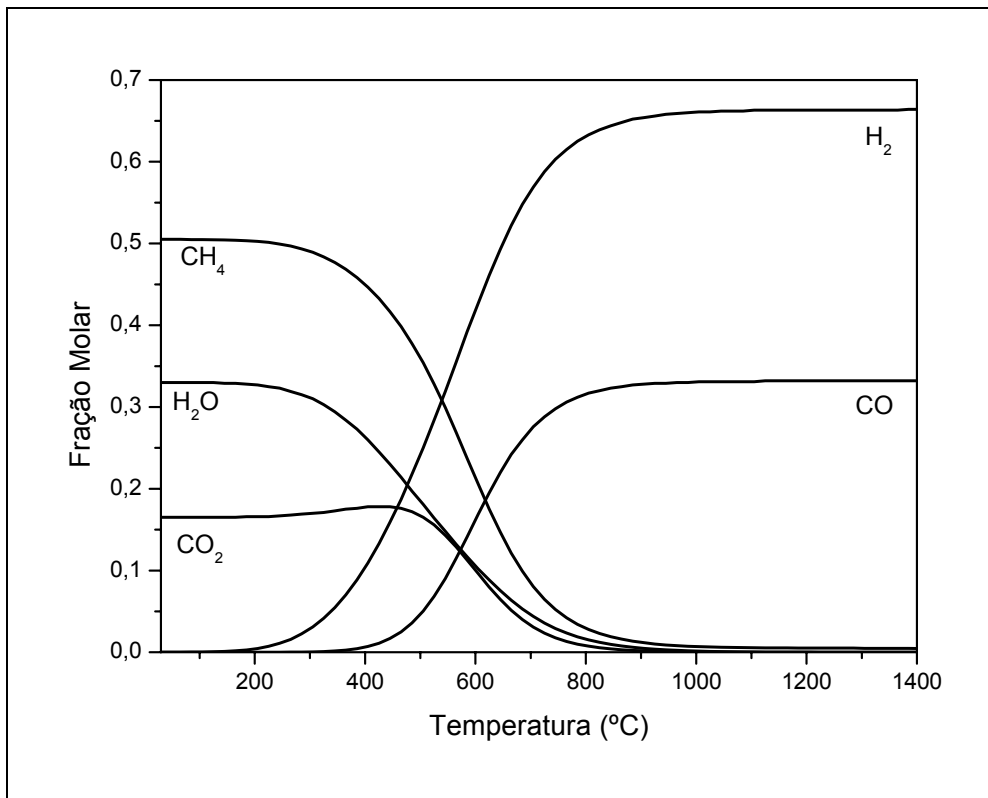


Figura II.8 - Análise termodinâmica,  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$

Pode-se observar que no início, em temperaturas mais baixas, os dois gráficos apresentam muita semelhança.

Primeiramente temos a presença de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  devido à reação de combustão do metano. Nesse caso, há uma maior formação de água e dióxido de carbono, devido à maior quantidade de oxigênio presente na mistura reacional, levando a um consumo maior de metano.

Como se pode observar, a formação de  $\text{H}_2$  e de  $\text{CO}$  se inicia numa mesma temperatura para os dois casos,  $200^\circ\text{C}$ , também pela reação de reforma a vapor.

Porém, ao atingir a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  todo o metano e a água são consumidos, estabilizando assim a formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , diferentemente do apresentado no caso anterior.

Com isso, não se observa, para esta razão de reagentes, a formação de eteno como o observado na Figura II.7.

## **II.4 CATALISADORES UTILIZADOS**

As características que fazem um catalisador efetivo para uma reação são alta atividade, alta seletividade e estabilidade. Devido à grande quantidade de catalisadores encontrados na literatura para a reação de acoplamento oxidativo do metano, a presente revisão foi dividida em 5 grupos principais: catalisadores óxidos, catalisadores metálicos, perovsquitas, membranas e nanopartículas.

### **II.4.1 Catalisadores Óxidos**

Existem dois sistemas de catalisadores óxidos utilizados para reações de acoplamento oxidativo do metano: o sistema redox, cujos principais óxidos para essa reação são os óxidos de Sn, Pb, Sb, Bi, Tl, Cd e Mn; e o não-redox, óxidos irreduzíveis,

como os óxidos de metais alcalinos terrosos e os óxidos de lantanídeos, especialmente quando dopados com metais alcalinos. O mecanismo da reação parece ser diferente para os dois tipos de catalisadores óxidos (NAGAOKA *et al.*, 1999).

Numerosas pesquisas têm sido feitas para o desenvolvimento de catalisadores de óxidos metálicos para a conversão do metano com alta seletividade a compostos C<sub>2</sub> a baixas temperaturas operacionais (JOHNSON *et al.*, 1997).

Inúmeros catalisadores foram investigados e mostraram ser promissores para esse sistema homogêneo-heterogêneo. Mostrou-se também que parte do oxigênio da superfície do catalisador se torna ativo em altas temperaturas, reagindo com o metano, mesmo em óxidos irredutíveis como MgO. Portanto, pode-se ver que as reações de acoplamento oxidativo do metano ocorrem em MgO somente em altas temperaturas, usualmente na faixa de 873-1073 K. Além disso, a espécie O<sup>-</sup>, estável a altas temperaturas, pode ser produzida quando o catalisador é dopado com íons de metais alcalinos (AMIN e PHENG, 2006).

Os óxidos de metais alcalinos terrosos puros são ativos para esta reação, porém quando promovidos por metais alcalinos apropriados, a conversão e a seletividade aumentam sensivelmente. No caso dos sistemas Li/MgO e Na/CaO, os raios catiônicos do dopante e do suporte são muito próximos, ocorrendo uma substituição do metal alcalino terroso pelo metal alcalino.

O catalisador Li/MgO é um dos catalisadores mais estudados na literatura para a reação de acoplamento oxidativo do metano, já que o mesmo apresenta alta atividade catalítica na faixa de baixa temperatura (AMIN e PHENG, 2006). Esse catalisador tem um interesse particular por vários motivos. Primeiramente, Li/MgO possui uma conversão efetiva de metano em etano e eteno na presença de oxigênio em temperaturas de aproximadamente 700°C. E também por possuir um grande número de dados

teóricos e experimentais compilados a respeito de defeitos no MgO, incluindo sua estrutura eletrônica e reatividade química (JOHNSON *et al.*, 1997).

Porém, o Li/MgO e muitos outros catalisadores ainda não conseguiram alcançar um rendimento em C<sub>2</sub> além de 25% e uma seletividade maior que 80% no modo de simples passe (AMIN e PHENG, 2006).

A oxidação puramente homogênea do etano e eteno começa a competir favoravelmente com a reação análoga catalítica em temperaturas maiores que 700°C. A maioria dos catalisadores efetivos também sofre transformações irreversíveis a temperaturas elevadas, os mais notáveis sendo pela perda de promotores de metais alcalinos. Nos catalisadores de Li/MgO, por exemplo, a perda de Li ocorre em temperaturas maiores que 750°C durante a reação de acoplamento oxidativo do metano, com a conseqüente redução no rendimento de C<sub>2</sub> (CONWAY *et al.*, 1991).

BARTSCH *et al.* (1989) estudaram catalisadores de Li/MgO dopado com Ce. Os autores verificaram que a adição de Ce como um terceiro componente levou a ótima atividade, seletividade e especialmente estabilidade do catalisador. Nesse sistema, o Ce agiria como um promotor da regeneração dos sítios ativos do catalisador Li/MgO. Concluíram também que o cério age como um estabilizador do catalisador, diminuindo a sua desativação, sem, no entanto, esclarecer seu mecanismo de atuação.

AGARWAL *et al.* (1990a, 1990b) estudaram a série de catalisadores Pb-Mg-O para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Os autores concluíram que a adição de pequenas quantidades de PbO em MgO aumentam a atividade e seletividade a C<sub>2</sub>, devido à formação de sítios isolados que reduzem a subsequente oxidação dos radicais metila na superfície do catalisador.

NAGAOKA *et al.* (1999) estudaram o efeito da adição de SnO em catalisadores Li/MgO para o acoplamento oxidativo do metano. Trata-se de um sistema interessante

porque dois tipos diferentes de óxidos (redutível e irredutível) produzem um sinergismo. Os estudos mostraram que o estanho diminui a evaporação do Li, aumentando sua estabilidade.

PACHECO FILHO *et al.* (2000) estudaram catalisadores Na/CaO e Ce/Na/CaO para a reação de acoplamento oxidativo do metano a 700°C e 750°C. Os resultados mostraram que a alta atividade encontrada foi devida não só a presença dos sítios ativos  $[\text{Na}^+\text{O}^-]$ , formados pela adição de  $\text{Na}^+$  na rede de CaO, mas também pela presença de sítios ativos peróxidos. Mostraram também que a adição de Ce aumentou a atividade específica num fator de 8, propondo um mecanismo para explicar o papel do cério no aumento da taxa da etapa de regeneração dos sítios  $\text{O}_s^-$  e  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

CHOUDHARY *et al.* (1997) estudaram as propriedades de superfície e catalíticas de catalisadores de MgO promovidos com terras raras (La, Ce, Nd, Eu e Yb) para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Os autores mostraram que as propriedades catalíticas e de superfícies são extremamente influenciadas pelo tipo do promotor de terra rara, e de suas concentrações. O uso de terras raras como promotores em catalisador de MgO resultou num aumento da atividade catalítica e seletividade. Os catalisadores La-MgO, Ce-MgO, Eu-MgO apresentaram alta atividade e seletividade.

TAKENAKA *et al.* (2001) prepararam vários óxidos metálicos (MgO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) modificados com  $\text{Li}^+$  e a performance dos catalisadores foi analisada. O catalisador de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com a adição de  $\text{Li}^+$  foi o que apresentou melhor desempenho para a formação de eteno e etano entre os catalisadores estudados. Porém o catalisador preparado por impregnação do óxido com solução aquosa de  $\text{LiCO}_3$  apresentou desativação durante a reação a 1053 K, diminuindo a seletividade a  $\text{C}_2$  e aumentando a formação de  $\text{CO}_x$ , devido a perda de  $\text{Li}^+$ . Já o catalisador preparado pela impregnação de  $\text{Y}(\text{OH})_3$  com solução aquosa de  $\text{LiCO}_3$  apresentou a mesma

performance catalítica inicial do outro catalisador, porém foi mais estável durante a reação.

ERARSLANOGLU *et al.* (1996) estudaram catalisadores de  $Y_2O_3$  dopados com  $Na^+$  e com  $Sr^{2+}$ . Observou-se que houve incorporação tanto de  $Na^+$  quanto do  $Sr^{2+}$  na rede cristalina do óxido  $Y_2O_3$ . Verificou-se que a adição de  $Na^+$  levou à diminuição da produção de eteno, sendo formado somente etano, mostrando que possivelmente o etano foi formado pela hidrogenação catalítica do eteno pelo catalisador  $Na/Y_2O_3$ .

Praticamente todos os óxidos puros de terras raras são ativos para o acoplamento oxidativo do metano, com exceção dos óxidos de cério, prazeodímio e térbio. Em relação ao rendimento em  $C_2$ , os melhores desempenhos são apresentados pelos óxidos de lantânio, samário e neodímio.

DEDOV *et al.* (2003) estudou a reação catalisada por óxidos de terras raras e misturas deles, numa faixa de temperatura de 650 – 900°C e taxas de vazões variáveis de metano e ar. Os autores verificaram que as misturas de óxidos de terras raras disponíveis industrialmente revelaram boa eficiência para o acoplamento oxidativo do metano.

KUS *et al.* (2003) estudaram o desempenho catalítico de óxidos puros,  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e  $Nb_2O_5$ , como catalisadores para o acoplamento oxidativo do metano. Os testes mostraram que  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  apresentaram uma atividade catalítica bem maior que os demais, e também maior basicidade. Os resultados mostraram então, que para esses óxidos, a basicidade pode ser um fator decisivo para a atividade catalítica.

WANG *et al.* (2006b) estudaram catalisadores de  $Na_2WO_4-Mn/SiO_2$  preparados por diferentes métodos. Este sistema foi primeiramente reportado por Li e colaboradores, sendo conhecidos como bons catalisadores para acoplamento oxidativo do metano.



MALEKZADEH *et al.* (2001) investigaram a correlação das propriedades elétricas dos catalisadores de  $\text{MO}_x/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , onde  $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$  ou  $\text{Zn}$ , com suas respectivas performances na reação de acoplamento oxidativo do metano. Foi correlacionada a condutividade elétrica com a atividade catalítica. Sabe-se que o *band gap* de um óxido metálico determina a sua habilidade em absorver e ativar moléculas de oxigênio. O óxido de manganês,  $\text{MnO}_x$ , com o menor *band gap* no catalisador  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , e com a maior condutividade elétrica, apresentou a melhor performance catalítica.

Ji *et al.* (2003) estudaram a série de catalisadores  $\text{M-W-Mn}/\text{SiO}_2$  onde  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  e  $\text{Al}$ , analisando seus desempenhos para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Os autores mostraram que a espécie  $\text{WO}_4$  na superfície do catalisador apresenta um papel fundamental para atingir altas conversões de metano e altas seletividades em  $\text{C}_2$ .

## II.4.2 Catalisadores Metálicos

Alguns estudos foram feitos também utilizando catalisadores metálicos para a reação de acoplamento oxidativo do metano.

KONG *et al.* (2000) estudaram catalisadores de  $\text{LiSbTe}_2$  para a reação de acoplamento oxidativo do metano. As reações foram feitas com alimentação da mistura contendo  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$  e  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  na faixa de temperatura de 873 a 1023K. O catalisador mostrou ser ativo e seletivo para a reação somente quando pré-tratado com fluxo de oxigênio.

LEE *et al.* (2002) estudaram  $\text{Ni}_3(\text{SbTe}_3)_2$  como catalisador para a reação de acoplamento oxidativo do metano, alimentando o reator com uma mistura  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ , numa faixa de temperatura de reação de 600-750°C. Somente com o catalisador pré-

tratado com O<sub>2</sub>, obteve-se alta atividade e seletividade, obtendo-se seletividades de 45-79%. Mostrou-se que a espécie NiTeO<sub>3</sub> formada na superfície do catalisador pré-tratado é a fase ativa e seletiva para a reação.

### II.4.3 Perovskitas

Óxidos mistos com estequiometria bem definida, como as perovskitas, que apresentam ótima estabilidade, também são ativos para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Perovskitas óxidas, da forma ABO<sub>3</sub> são caracterizadas pela alta mobilidade de elétrons e íons de oxigênio, o que fazem delas apropriadas para a reação.

SPINICCI *et al.* (2001) estudaram catalisadores de perovskitas parcialmente substituídas por metais alcalinos e alcalinos terrosos para a reação de acoplamento oxidativo do metano, La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> (M = Na, K, Ca, Ba, x = 0.1) e LaAl<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M = Li, Mg, x = 0.1). Os autores mostraram que a substituição de íons Al<sup>+3</sup> por íons Li<sup>+</sup> e Mg<sup>+2</sup> levou ao aumento tanto da atividade catalítica como da seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub>, quando comparadas as perovskitas não substituídas LaAlO<sub>3</sub>.

ZENG *et al.* (2001) estudou o catalisador Bi<sub>1.5</sub>Y<sub>0.3</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> para a reação. Foram analisados os efeitos da temperatura, vazão de alimentação, e razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> e He/(CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>). Obtiveram rendimentos de 20-27% de C<sub>2</sub> com seletividade de 50-62%, em faixa de temperatura de 900-1000°C.

Alguns outros trabalhos utilizando perovskitas serão discutidos no item a seguir, pois se tratam da utilização das mesmas como membranas, como os trabalhos de TAN e LI (2006) e LU *et al.* (2000).

#### II.4.4 Reatores a Membrana

O rendimento em  $C_2$  obtido nas reações de acoplamento oxidativo do metano em reatores de leito fixo apresenta-se limitado a aproximadamente 25%, devido à presença das reações indesejadas da oxidação completa na fase gasosa e oxidação parcial na superfície do catalisador (KIATKITTIPONG *et al.*, 2005, TAN e LI, 2006).

A partir dos anos 90, as pesquisas em reações de acoplamento oxidativo do metano têm mudado de objetivo, do desenvolvimento de novos catalisadores para a exploração de novos conceitos de reatores melhores adaptados para o mecanismo da reação. Investigações têm sido feitas sobre a reação de acoplamento oxidativo do metano em reatores de membrana. A aplicação de reator de membrana para controlar a concentração de oxigênio ao longo do reator oferece a possibilidade de se obter rendimentos e seletividade em  $C_2$  muito maiores (KIATKITTIPONG *et al.*, 2005).

Os resultados experimentais claramente demonstraram o benefício da alimentação distribuída de oxigênio ao longo do comprimento do reator para as reações de acoplamento oxidativo do metano. Para as membranas permeáveis a oxigênio, o mesmo é uniformemente transportado através da membrana na forma de íons de oxigênio, existindo, portanto várias espécies de oxigênio ( $O^-$ ,  $O^{2-}$ ) na superfície da membrana. Essas espécies de oxigênio devem ser mais seletivas para a reação de acoplamento oxidativo do metano, aumentando, portanto a seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$  (WANG *et al.*, 2005).

Dois tipos de reatores com membrana para a reação de acoplamento oxidativo do metano têm sido estudados nas últimas décadas: reator de membrana de cerâmica porosa e reator de membrana iônica densa ou de óxidos condutores mistos. Em geral, membranas porosas como alumina e zircônia, possuem alta estabilidade, porém baixa

seletividade a  $O_2$ . Nas membranas densas iônicas ou de óxidos condutores mistos a seletividade a  $O_2$  é infinitamente superior, podendo então utilizar o ar como fonte de oxigênio, sem contaminar os produtos com nitrogênio e óxidos de nitrogênio (TAN e LI, 2006).

ZENG e LIN (2000) estudaram reatores de membranas densas em forma de disco de óxido de bismuto dopado com ítria para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Obtiveram seletividade em hidrocarbonetos  $C_2$  30% maiores que em reatores de leito fixo no modo co-alimentação, com o mesmo catalisador, sob as mesmas condições.

TAN e LI (2006) estudaram membranas tipo fibra-ôca de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\alpha}$  para a reação de acoplamento oxidativo do metano, mostrando que a mesma exibiu boa taxa de permeação a oxigênio, boa conversão de metano e boa seletividade a  $C_2$  comparada a membranas em forma de disco.

LU *et al.* (2000) estudaram a reação de acoplamento oxidativo do metano em reatores de membranas densas utilizando a perovskita  $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_3$  com condutividade elétrica e iônica. Os resultados mostraram que esse material, na ausência de catalisador adicional, mostrou boa atividade catalítica.

KAO *et al.* (2003) compararam a reação de acoplamento oxidativo do metano em catalisadores de Li/MgO em reatores de membrana porosa com reatores de leito fixo, utilizando equações cinéticas das reações. Os resultados mostraram que os reatores a membrana podem aumentar significativamente a seletividade e o rendimento através do controle da quantidade de oxigênio na carga, manipulando a pressão da carga. Concluíram também que volume do casco (alimentação de oxigênio) deve ser minimizado para reduzir as reações homogêneas.

Portanto, com o uso de reatores de membranas, podendo assim controlar a concentração de oxigênio ao longo do reator, pode-se alcançar rendimento e

seletividade em C<sub>2</sub> muito maiores quando comparados com os sistemas tradicionais de catalisadores. Porém ainda existe a necessidade do desenvolvimento de membranas mais ativas para a reação.

#### **II.4.5 Nanopartículas**

Recentemente, as nanopartículas têm atraído atenção para a reação de acoplamento oxidativo do metano, levando a atividades mais elevadas e melhor seletividade em C<sub>2</sub> quando comparados com catalisadores tradicionais. Isso pode ser atribuído a sua elevada área superficial, alta percentagem de átomos na superfície e estrutura cristalina especial.

HE *et al.* (2004) estudaram nanopartículas de CeO<sub>2</sub>/ZnO, com tamanho médio de 32,5 nm, para a reação de acoplamento oxidativo de metano utilizando CO<sub>2</sub> como agente oxidante. Os resultados mostraram que a conversão obtida com nanopartículas foi maior que a obtida com catalisadores convencionais. Percebeu-se também um aumento da seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> com o aumento da quantidade de ZnO no catalisador, apesar de haver uma diminuição da conversão de metano.

## III - MATERIAIS E MÉTODOS

### III.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO foram preparados através da decomposição dos sais de nitrato precursores, sendo a relação molar Li/Mg e Na/Mg igual a 5%, e Ce/Li e Ce/Na igual a 10%.

Os sais precursores utilizados foram nitrato de magnésio hexahidratado  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (99+% Acros Organics), nitrato de sódio (min 99% Vetec), nitrato de lítio (99+% Acros Organics) e nitrato de cério amoniacal  $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (99,99% Aldrich)

As massas dos nitratos necessárias para se obter uma amostra final de 10 gramas de catalisador foram pesadas, respeitando a relação molar Li/Mg e Na/Mg igual a 5%, e Ce/Li e Ce/Na igual a 10%. As massas foram colocadas em um becher e adicionados 20 mL de água destilada, deionizada e ultrafiltrada. A solução resultante foi aquecida numa placa de aquecimento, sob agitação com bastão magnético, mantendo-se a temperatura em torno de 100°C, durante duas horas. Colocou-se então a solução resultante na estufa para secagem a 110°C por uma noite (16h), seguida de calcinação na mufla. Na calcinação, primeiro aquecia-se a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 120°C, mantendo-se por meia hora, depois, a uma taxa de 5°C/min, aquecia-se até 400°C, permanecendo por uma hora. Aquecia-se então, na mesma taxa, até 800°C, mantendo-se na temperatura final por 4h.

## **III.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO**

### **III.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios-X**

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100. Foi analisado o catalisador Na/Ce/MgO preparado, a fim de comparar o valor real de cada óxido com o teor nominal. Analisou-se também no catalisador Li/Ce/MgO o teor de CeO<sub>2</sub> e MgO.

### **III.2.2 Análise Química por Absorção Atômica**

O teor de óxido de lítio no catalisador Li/Ce/MgO foi determinado por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama empregando-se um espectrômetro AAnalyst 300 da Perkin Elmer. As determinações foram feitas empregando-se chama ar-acetileno e as leituras foram realizadas em 670,8 nm.

### **III.2.3 Área Específica (BET)**

Foram realizadas técnicas de medidas de área específica pelo método volumétrico, com adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K num equipamento ASAP-2010 da Micromeritics. Primeiramente as amostras foram pré-tratadas a 300°C sob vácuo. Após resfriamento e pesagem, prosseguia-se com a obtenção das isotermas.

### **III.2.4 Difração de Raios-X (DRX)**

Neste trabalho, as análises de difração de raios-X (DRX) dos catalisadores foram realizadas num equipamento Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre (CuK $\alpha$  =

1,54178Å). Os difratogramas foram obtidos entre  $2\theta = 3^\circ$  e  $90^\circ$ , usando um passo de  $0,05^\circ$  e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

### **III.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)**

O instrumento utilizado para as análises de termogravimetria (ATG) e térmicas diferenciais (ATD) convencionais foi fabricado pela Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110, próprio para a termogravimetria. O suporte utilizado permitiu que as análises de ATG e ATD fossem simultâneas. A atmosfera utilizada foi uma mistura oxidante (87% nitrogênio e 13% de oxigênio) com vazão total de 61 mL/min, taxa de aquecimento de 10 K/min, desde a temperatura ambiente até 1073K.

Foram realizadas análises dos catalisadores não calcinados, assim como dos sais precursores: nitrato de magnésio hexahidratado, nitrato de lítio e nitrato de cério amoniacal. Fez-se também a análise de teor de coque nos catalisadores utilizados após 24 h de reação.

### **III.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)**

Os catalisadores foram analisados pela técnica de espectroscopia no UV-visível com reflectância difusa (DRS UV-vis). Para a realização dos experimentos foi utilizado o equipamento espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 5, equipado com acessório de reflectância difusa da Harrick de geometria "Praying Mantis". A taxa de



varredura foi de 1800 nm/min, na faixa de 200 a 800 nm. As amostras estavam expostas a atmosfera ambiente.

### **III.2.7 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)**

Para a realização das análises de TPSR utilizou-se uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas (Balzers Omnistar).

A mistura reacional consistia de 5% O<sub>2</sub>/He e CH<sub>4</sub> com vazões, respectivamente, de 50 mL/min e 11,5 mL/min, o que resultava numa razão CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:He de 5:1:27. Assim, a análise era realizada em condição diluída em um gás inerte.

Utilizou-se uma massa de 320 mg de catalisador. O pré-tratamento da amostra era feito no próprio reator, sob fluxo de 30 mL/min de ar comprimido, com aquecimento a 120°C por 30 minutos, seguido do aquecimento até 750°C.

Depois de resfriado a temperatura ambiente, o reator era então aquecido, sob fluxo da mistura reacional, a uma taxa de 10°C /min até a temperatura de 750°C.

## **III.3 TESTE CATALÍTICO**

### **III.3.1 Unidade e Condições Experimentais**

As análises foram realizadas em uma unidade de microreação, com um microrreator tubular em U de quartzo, operando a pressão atmosférica. As vazões dos gases de entrada, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e He são ajustadas por controladores de fluxo mássico MKS (Type 247). A temperatura do leito catalítico é medida através de um termopar. O forno está acoplado a um programador linear de temperatura Therma TH 2031P-202. A linha de saída dos produtos passa por um “trap” imerso em banho de gelo para remoção da

água produzida na reação. Os gases são então analisados por um cromatógrafo a gás Variant CP-3800, com uma coluna poraplot Q, com um detector de condutividade térmica seguido de um de ionização de chama. A Tabela III.1 apresenta as condições de análise cromatográfica.

**Tabela III.1 - Condições da análise cromatográfica.**

Cromatógrafo	Varian CP-3800
Detector	Condutividade Térmica e Ionização de Chama
Coluna	Poraplot Q
Gás de arraste	He
Temperatura do detector	250°C
Temperatura do injetor	180°C
Temperatura da coluna	70°C por 5 min seguido de aquecimento até 200°C a uma taxa de 20°C/min

### III.3.2 Procedimento Experimental

Primeiramente pesava-se a massa de catalisador, carregava-se o reator que era então colocado na unidade.

O pré-tratamento da amostra era feito no próprio reator, sob fluxo de 30 mL/min de ar, com aquecimento a 120°C por 30 minutos, seguido do aquecimento até a temperatura de reação numa taxa de 10°C/min.

Ao atingir a temperatura de reação, o reator era isolado para ajuste das vazões dos gases de reação. A mistura reacional era composta por CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, utilizando He como diluente, na razão de 5:1:4. Amostras desta mistura eram injetadas no cromatógrafo para efeito de calibração e só então se iniciava a reação abrindo o reator para os reagentes.

Na Tabela III.2 temos um resumo das condições utilizadas para a reação de acoplamento do metano.

**Tabela III.2 - Condições da reação de acoplamento.**

Pré-tratamento	Aquecimento sob fluxo de ar purificado até 120°C, permanecendo a essa temperatura por 30 min, sendo novamente aquecido até a temperatura de reação a uma taxa de 10°C/min
Razão CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	5 : 1
Vazão Total (mL/min)	50 - 125
Massa de catalisador (mg)	250 - 1000
Temperatura de reação (°C)	650 – 800

## IV - RESULTADOS

### IV.1 ÁREA ESPECÍFICA E ANÁLISE QUÍMICA

Obtiveram-se valores de área específica muito baixa para os dois catalisadores, sendo menores que  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  e, portanto abaixo da sensibilidade do aparelho utilizado.

Uma área específica baixa já era esperada devido à alta temperatura de calcinação utilizada. MALLENS *et al.* (1996) obtiveram com o catalisador Li/MgO uma área específica de  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Já PACHECO FILHO (1995) obteve com o catalisador Ce/Li/MgO uma área específica de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ , um pouco maior.

O resultado da análise química dos catalisadores estão apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Análise química dos catalisadores

CATALISADOR:		Li/Ce/MgO		Na/Ce/MgO	
		Teórico	Real	Teórico	Real
% óxidos	MgO	96,17	98,13	94,36	97,68
	CeO <sub>2</sub>	2,05	1,43	2,01	1,72
	Li <sub>2</sub> O	1,78	0,44	-	-
	Na <sub>2</sub> O	-	-	3,63	0,60
Razão atômica:	Li / Mg	5%	1,2%	-	-
	Na / Mg	-	-	5%	0,8%
	Ce / Li	10%	28%	-	-
	Ce / Na	-	-	10%	53%

Pode-se observar uma percentagem de óxido de magnésio real maior que o valor teórico nos dois catalisadores, e conseqüentemente uma percentagem dos óxidos de lítio e sódio nos catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO respectivamente, além do óxido de cério, menor que o valor esperado.

Os resultados mostram que para o catalisador Li/Ce/MgO a relação molar Li/Mg apresentou um valor de 1,2%, bem abaixo do valor teórico, baseado na preparação, que era de 5%. Para o catalisador Na/Ce/MgO, a relação Na/Mg apresentou um valor ainda menor, de 0,8%, quando o valor teórico seria de 5%.

Já a relação molar Ce/Li igual a 28% para o catalisador Li/Ce/MgO e Ce/Na igual a 53% para o catalisador Na/Ce/MgO apresentaram valores superiores ao valor teórico de 10%.

Essas diferenças observadas entre os valores teóricos e reais das razões atômicas se devem provavelmente ao método de preparação dos catalisadores. O método utilizado neste trabalho foi o mesmo utilizado por PACHECO FILHO (1995), com exceção dos sais precursores. Em PACHECO FILHO (1995) utilizou-se sais de carbonato e não foi observada diferença nas razões atômicas dos componentes dos catalisadores. Neste trabalho, foram utilizados sais de nitrato como precursores, e, portanto, essa diferença observada seria devido à utilização dos sais de nitrato com o método de preparação desenvolvido para a utilização de carbonatos em PACHECO FILHO (1995), na preparação dos catalisadores.

## **IV.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Com o objetivo de identificar as estruturas cristalinas presentes nos catalisadores, foram realizadas análises de difração de raios-X.

A Figura IV.1 apresenta os difratogramas de raios-X realizados após a etapa de calcinação dos catalisadores.

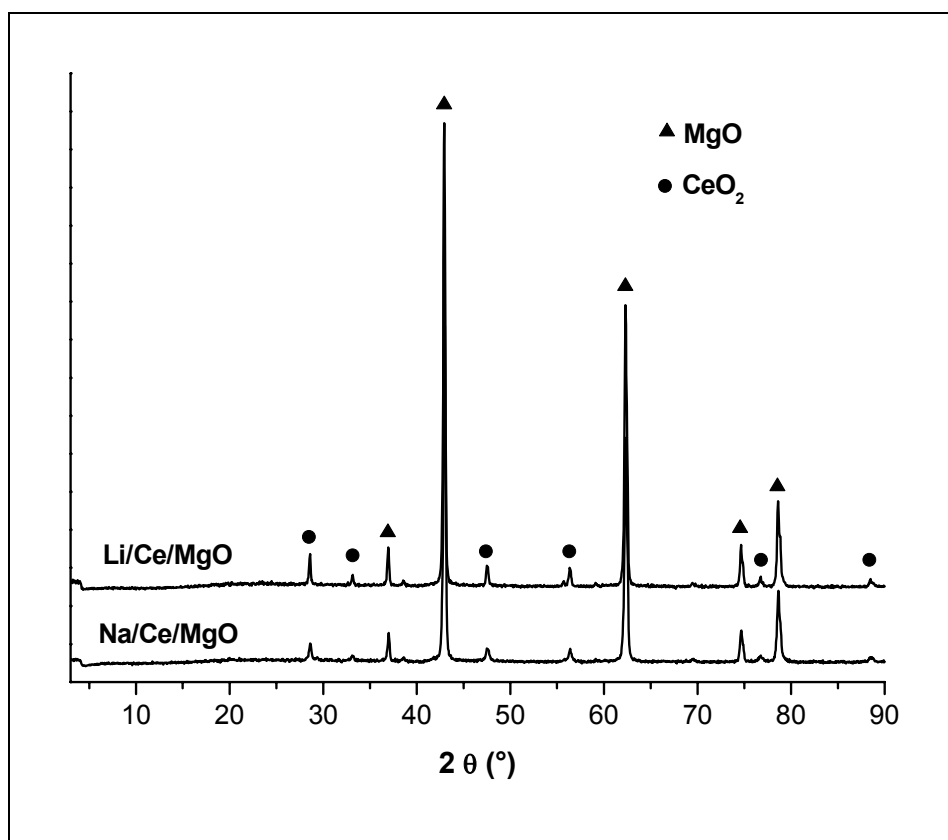


Figura IV.1 - Difratogramas dos catalisadores

Pode-se identificar a presença das estruturas de óxido de magnésio (MgO) e de óxido de cério IV (CeO<sub>2</sub>) nos dois catalisadores, não sendo observado portanto a formação de óxidos mistos.

Os catalisadores apresentam a estrutura cristalina MgO com picos finos, indicando a presença de cristais bem formados durante a calcinação dos catalisadores a 800°C. Observa-se também a presença da estrutura CeO<sub>2</sub>, em menor intensidade, comprovando a formação de cristais menores.

Não se observou a presença de  $\text{Li}_2\text{O}$  no catalisador  $\text{Li/Ce/MgO}$ , nem de  $\text{Na}_2\text{O}$  no catalisador  $\text{Na/Ce/MgO}$ , visto que, pela análise química, esses dois óxidos estão presentes em quantidades muito pequenas nos respectivos catalisadores.

### IV.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

Foram realizadas análises termogravimétricas dos sais precursores dos catalisadores, sal de nitrato de magnésio hexahidratado, nitrato de lítio e nitrato de cério amoniacal, com o objetivo de estudar suas decomposições. Os resultados obtidos são mostrados nas Figura IV.2, Figura IV.3 e Figura IV.4, respectivamente.

Não foi realizada a análise térmica do sal de nitrato de sódio devido ao fato do mesmo poder danificar o equipamento, atacando e destruindo o cadinho utilizado.

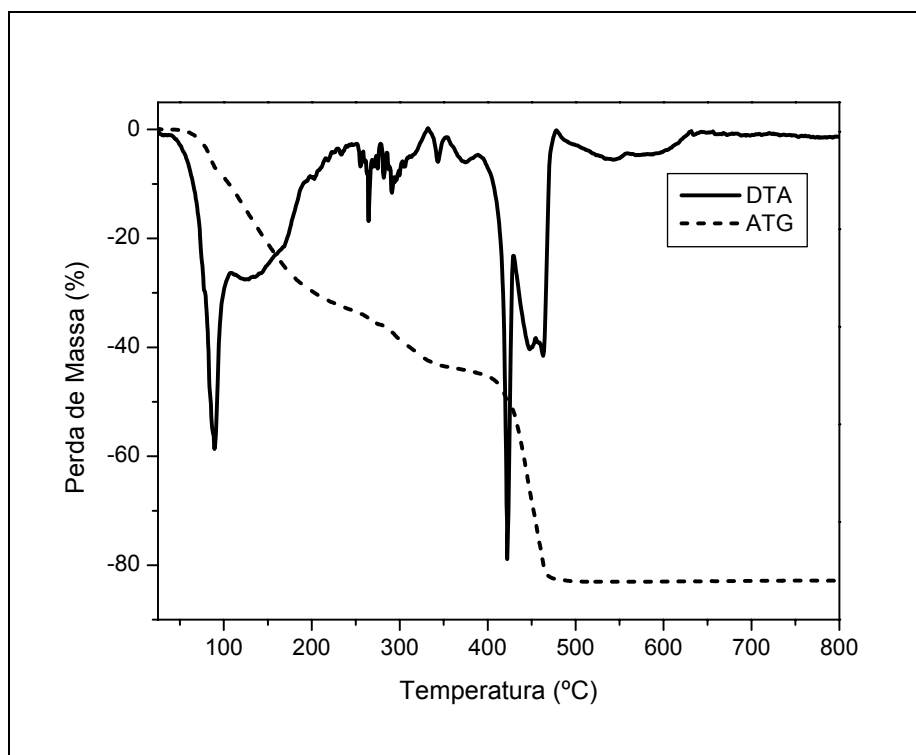


Figura IV.2 - ATG e ATD de nitrato de magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

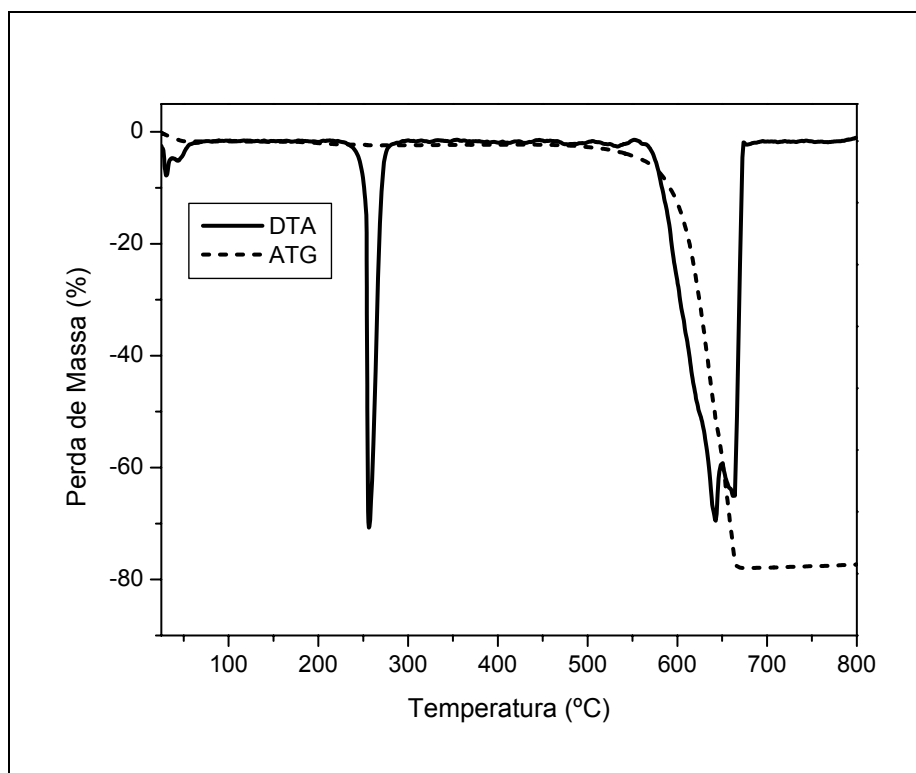


Figura IV.3 - ATG e ATD de nitrato de lítio (LiNO<sub>3</sub>)

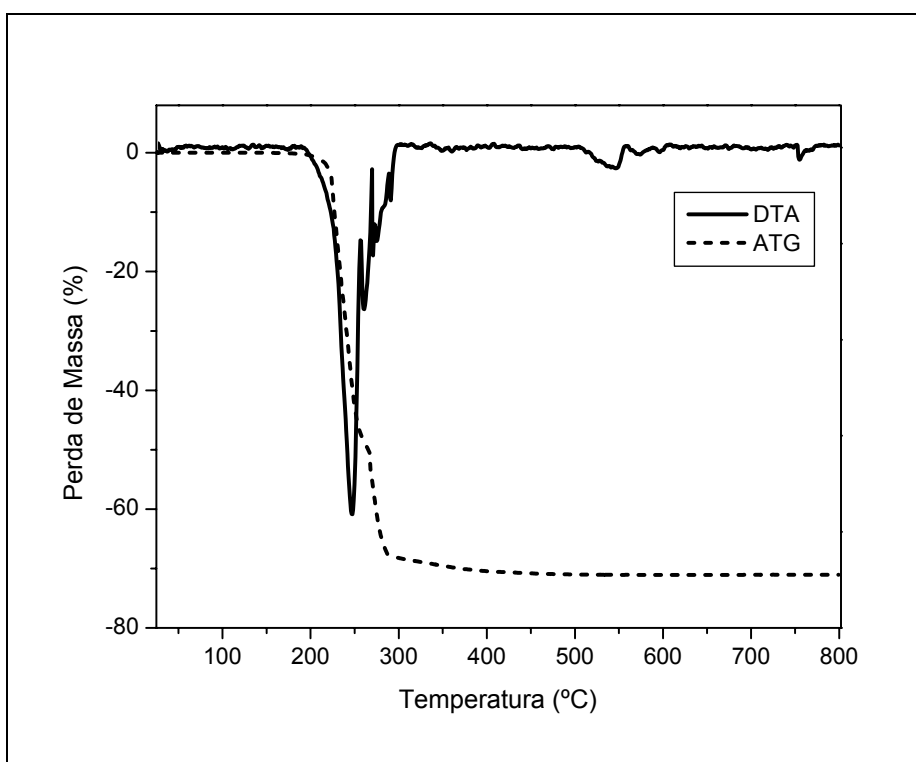


Figura IV.4 - ATG e ATD de nitrato de cério amoniacal ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)



O nitrato de magnésio hexahidratado sofre uma primeira decomposição a 100°C, iniciando a perda de massa, com a perda de água. O mesmo sofre uma perda contínua de massa até a temperatura de 400°C, e de 420 a 470°C ocorre a última decomposição do nitrato em óxido de magnésio, levando a uma perda total de 80% da massa.

Já o nitrato de lítio sofre uma primeira transformação em 250°C, com a posterior decomposição em 630-660°C, resultando no óxido de lítio, levando a uma perda de massa de também 80%.

O nitrato de cério amoniacal apresenta somente uma decomposição, a 240°C, para a formação do óxido de cério, levando a uma perda de 70% da sua massa.

Foram feitas também análises termogravimétricas dos catalisadores não calcinados, a fim de estudar a decomposição dos catalisadores. Os resultados dos ATG obtidos são mostrados na Figura IV.5.

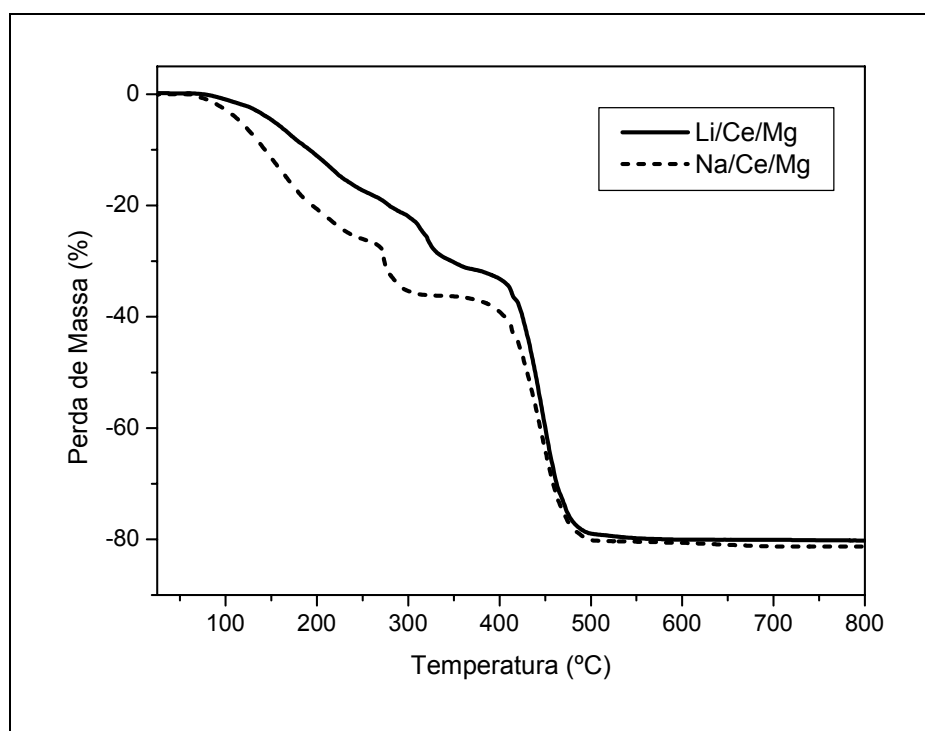


Figura IV.5 - Análise Termogravimétrica dos catalisadores não calcinados

Pode-se observar que os dois catalisadores apresentam um perfil bem parecido de decomposição, com uma perda total de massa de aproximadamente 80%. Os mesmos apresentam duas decomposições, a primeira iniciando a 100°C até 300-350°C, e a segunda ocorrendo a 400-500°C.

Nas Figura IV.6 e Figura IV.7 são apresentadas as análises termogravimétricas (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) dos catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO não calcinados, respectivamente.

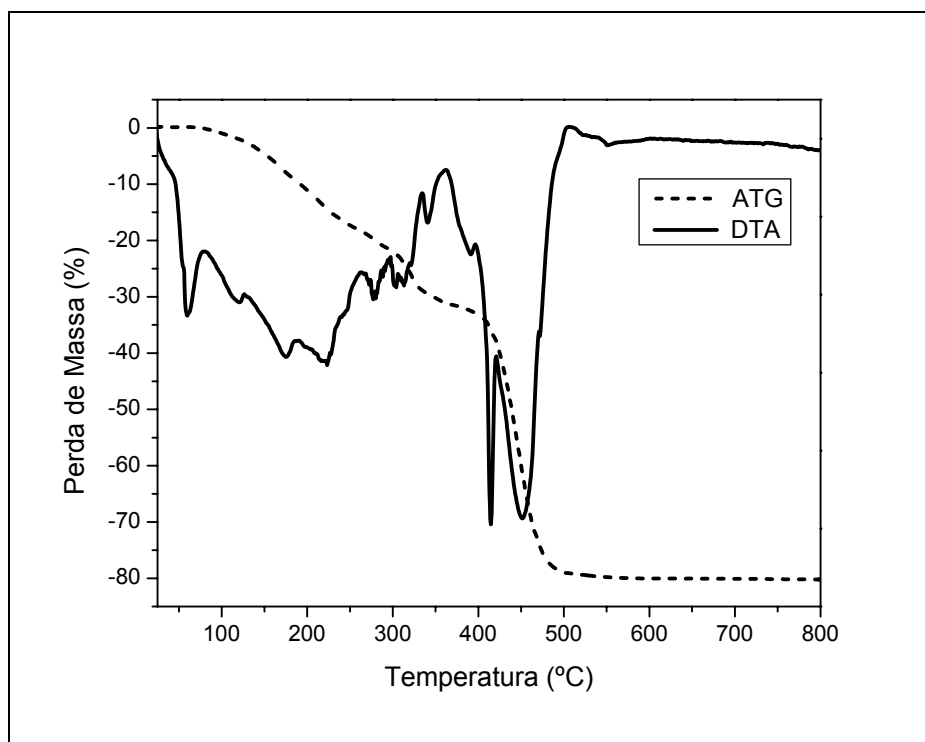
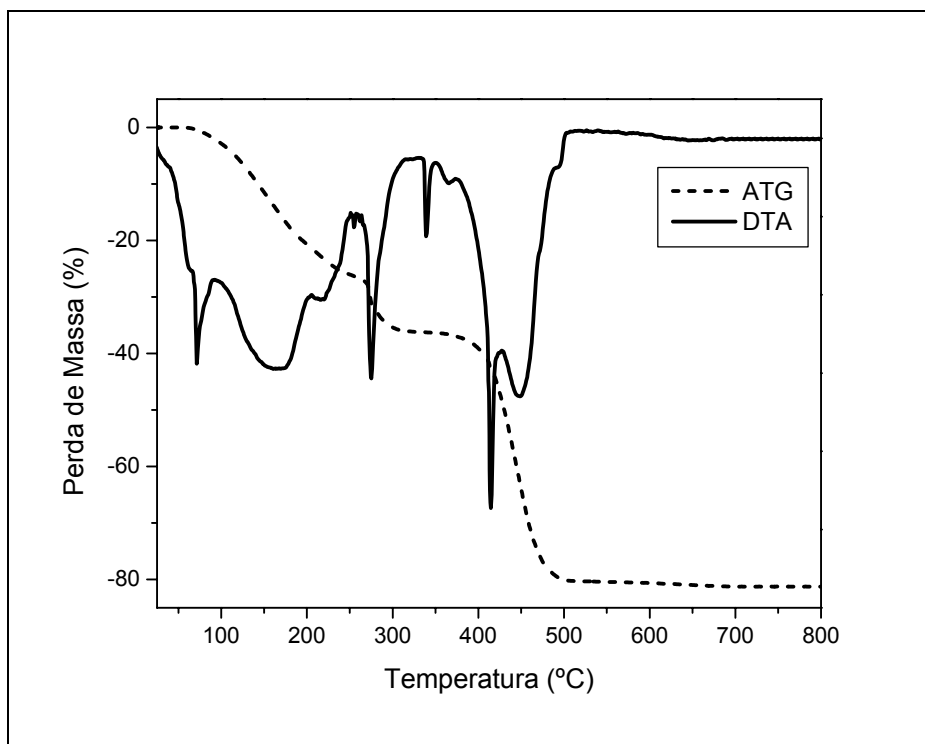


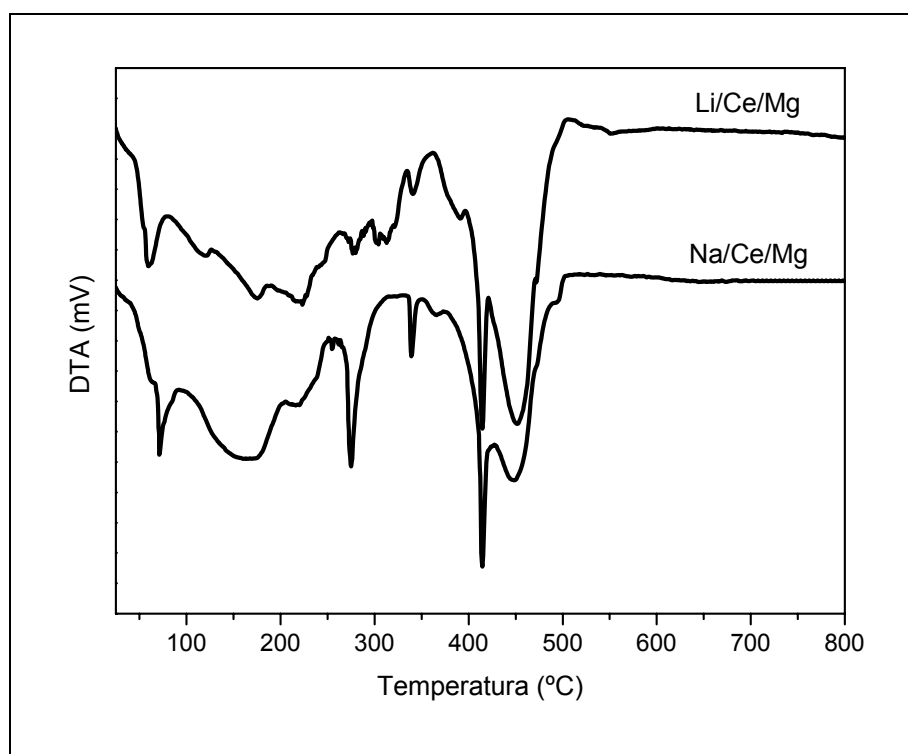
Figura IV.6 - ATG e ATD do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado



**Figura IV.7 - ATG e ATD do catalisador Na/Ce/MgO não calcinado**

Pode-se observar que o catalisador contendo sódio apresenta sua primeira decomposição na temperatura de 280°C, mais baixa que o catalisador contendo lítio, que ocorre a 330°C. Já a segunda decomposição ocorre numa mesma temperatura para os dois catalisadores, a 450°C.

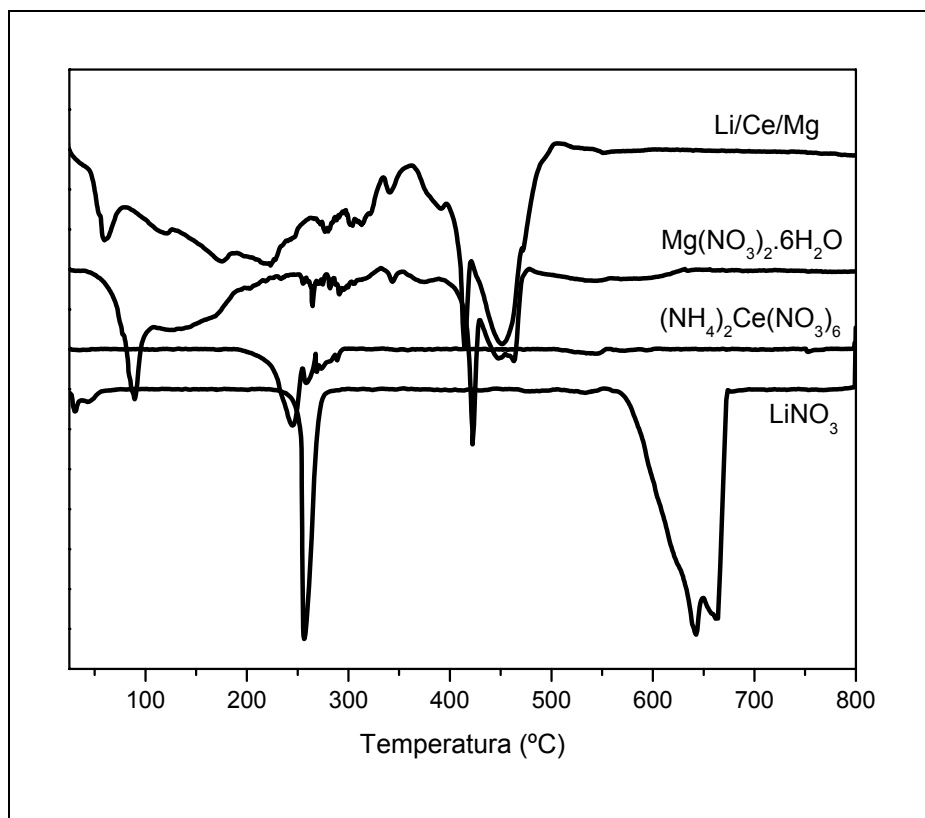
Na Figura IV.8 são mostradas somente as análises térmicas diferenciais (ATD) dos dois catalisadores não calcinados.



**Figura IV.8 - ATD dos catalisadores não calcinados**

Observa-se que os dois catalisadores apresentam um perfil muito semelhante de decomposição, ambos sofrendo transformações endotérmicas. Os perfis de decomposição quase se sobrepõem, com exceção de alguns picos, como o apresentado a 280°C pelo Na/Ce/Mg, e o pico a 450°C, que no caso do Li/Ce/Mg é maior que no Na/Ce/Mg.

Com o intuito de entender os perfis de decomposição apresentados pelos catalisadores não calcinados, são apresentados na Figura IV.9 o ATD do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado e dos sais de nitrato precursores:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ .



**Figura IV.9 – ATD do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado e dos sais precursores**

Pode-se perceber que o ATD apresentado pelo catalisador é muito parecido com o apresentado pelo sal de nitrato de magnésio. Com exceção da perda de água do sal a 100°C, que o catalisador não calcinado não apresenta, já que durante a sua preparação, houve a perda de água devido à secagem a 110°C, os dois apresentam um perfil bem parecido. A principal decomposição ocorre para os dois nas temperaturas de 420 e 450°C. Esse fato pode ser explicado devido o catalisador ser constituído basicamente por óxido de magnésio, cerca de 98% em massa.

Pode-se observar também no catalisador a decomposição, embora pequena, do sal de nitrato de cério amoniacal, na temperatura de 220°C. Há um pequeno deslocamento da temperatura de decomposição para uma temperatura um pouco abaixo da encontrada pelo sal de nitrato de cério amoniacal, de 240°C, devido à presença de

outros sais no meio. Sabe-se que o catalisador contém cerca de 1,5% em massa de óxido de cério.

Não se observou a presença da decomposição do sal de nitrato de lítio no catalisador.

Com esses resultados, pode-se comprovar o resultado obtido pelo DRX, de que o catalisador se trata de óxidos isolados, não havendo a formação de óxido misto. O catalisador não calcinado se decompõe nas temperaturas de decomposição dos seus sais precursores, como óxidos isolados, com exceção do sal de lítio que não pode ser observada. Esse fato pode ser explicado pela pequena quantidade do óxido de lítio presente no catalisador, de 0,5% em massa.

Na Figura IV.10 são apresentados o ATD do catalisador Na/Ce/MgO não calcinado e dos sais de nitrato precursores:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ .

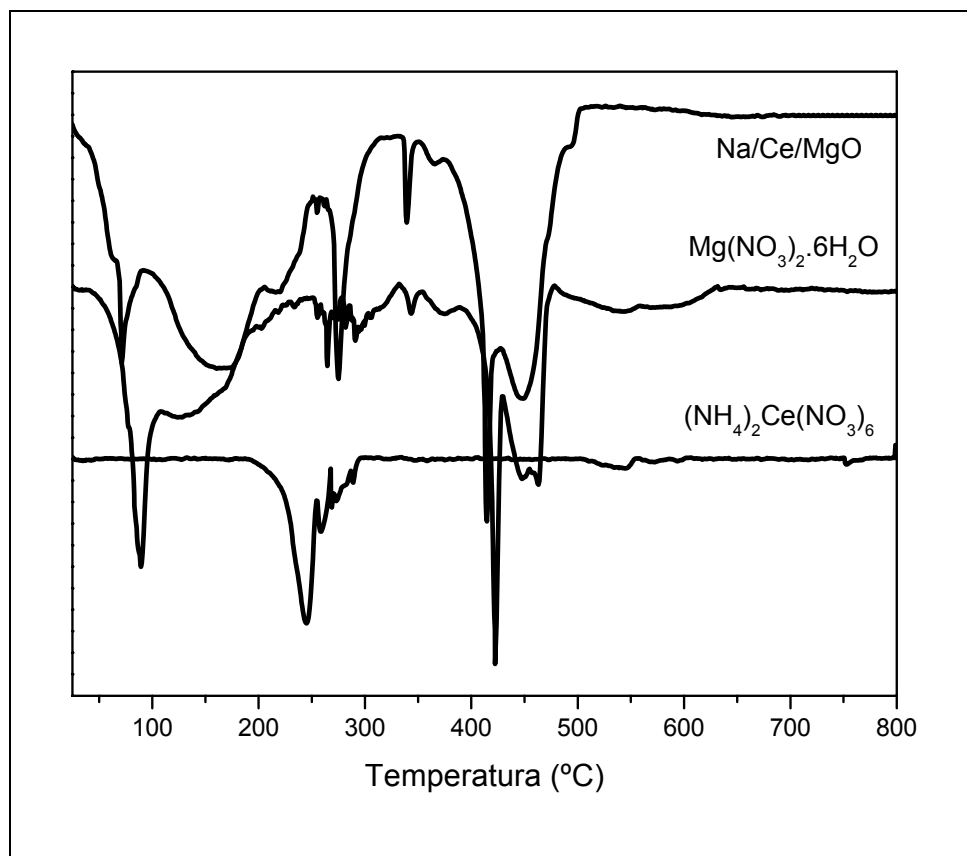


Figura IV.10 - ATD do catalisador Na/Ce/MgO não calcinado e dos sais precursores

Como não foi feita a análise da decomposição do sal de nitrato de sódio, não se pode ter uma conclusão exata a respeito da decomposição do catalisador, apesar do mesmo só possuir cerca de 0,6% em massa de óxido de sódio.

Porém, pode-se observar que o perfil de decomposição do catalisador não calcinado é muito parecido com o perfil de decomposição de nitrato de magnésio hexahidratado. Novamente confirmando o resultado obtido pelo DRX do catalisador, tratando-se de óxidos isolados, onde o óxido de magnésio constitui cerca de 98% em massa do catalisador.

Neste caso, observa-se um pico a 270°C, provavelmente devido à decomposição do sal de nitrato de cério amoniacal. Houve também um deslocamento da temperatura de decomposição, agora para uma temperatura maior que a apresentada pelo sal, de

240°C. O catalisador Na/Ce/MgO possui cerca de 1,7% em massa de óxido de cério, quantidade bem próxima da contida no catalisador Li/Ce/MgO.

#### IV.4 ESPECTROSCOPIA NO UV-VISÍVEL COM REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

Na Figura IV.11 são apresentados os espectros de espectroscopia no UV-visível com reflectância difusa dos catalisadores.

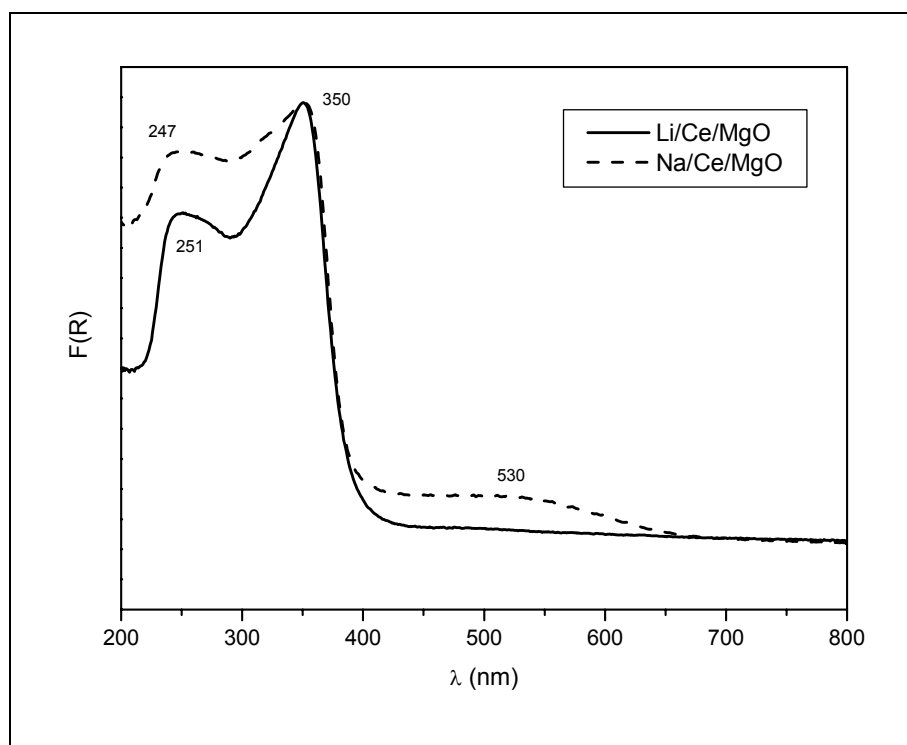
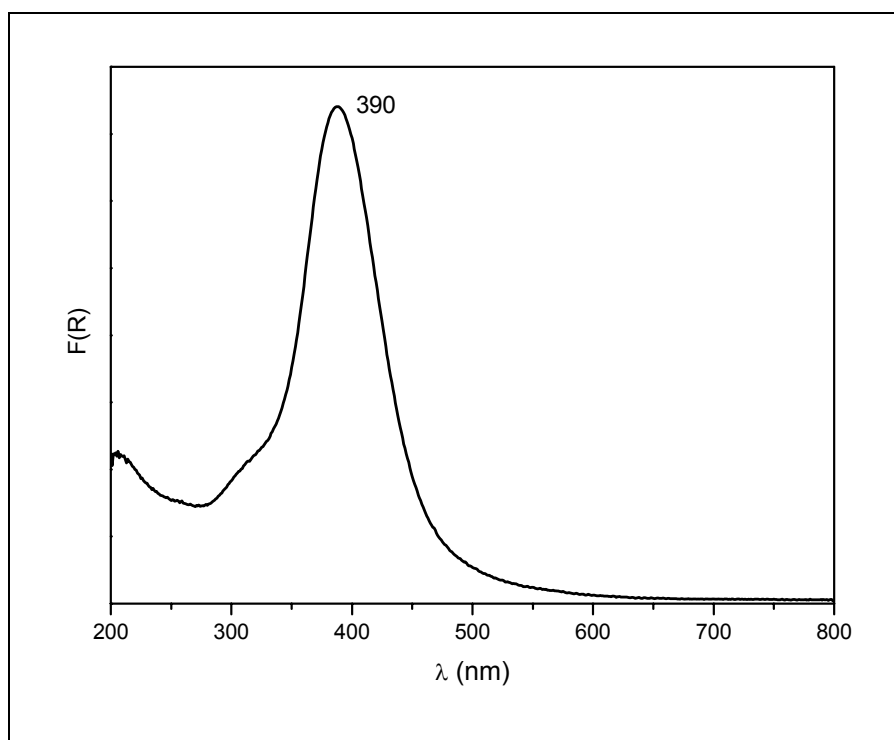


Figura IV.11 - Espectros de UV-visível dos catalisadores

Realizaram-se também análises de DRS para os óxidos puros  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Não foi feita a análise para o óxido de magnésio já que o mesmo não absorve luz



na região UV do espectro. O espectro de DRS para o óxido de cério está apresentado na Figura IV.12.



**Figura IV.12 - Espectro de UV-visível de CeO<sub>2</sub>**

O espectro obtido mostra um pico de absorção em 390 nm. Segundo BENSALÉM *et al.* (1995), o óxido de cério é um semicondutor do tipo n, apresentando um pico de absorção em comprimentos de onda em torno de 400 nm. De acordo com FILOTTI *et al.* (1997) esse pico corresponde à transição eletrônica de bandas do óxido de cério.

Os espectros para os óxidos de lítio e sódio são apresentados nas Figura IV.13 e Figura IV.14, respectivamente.

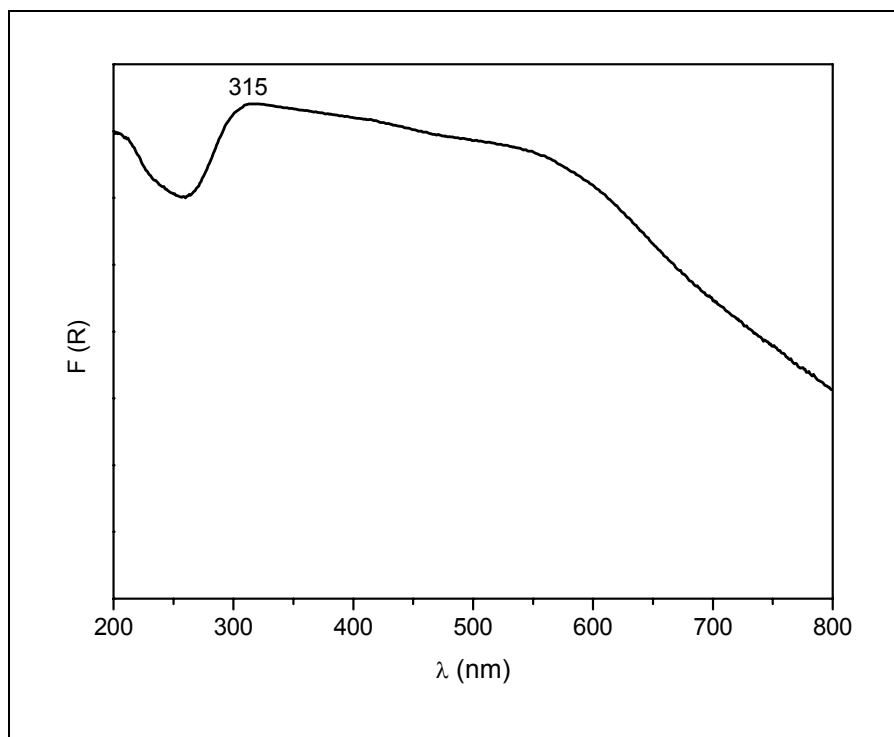


Figura IV.13 - Espectro de UV-visível de  $\text{Li}_2\text{O}$

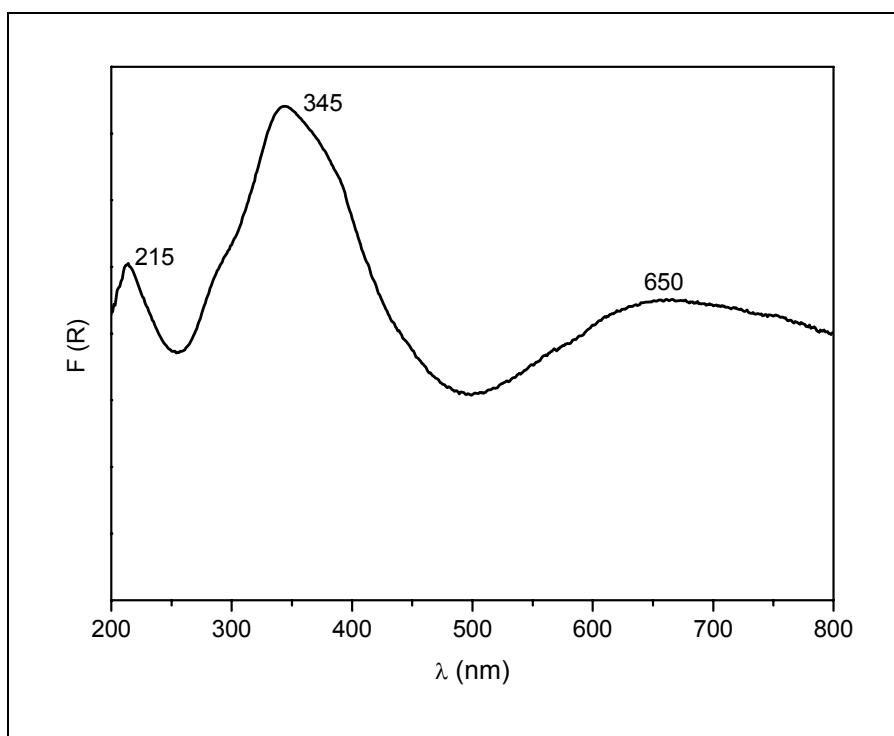


Figura IV.14 - Espectro de UV-visível de  $\text{Na}_2\text{O}$

Para o óxido de lítio foi observada a presença de uma banda de absorção em 315 nm. Já para o óxido de sódio observou-se a presença de bandas em 215 nm e 345 nm, além de uma banda larga com máximo em 650 nm.

Pode-se observar que nos espectros dos catalisadores houve um deslocamento das bandas em relação aos óxidos puros. A banda referente ao óxido de lítio, para o catalisador Li/Ce/MgO deslocou-se de 318 nm para 251 nm. E as bandas referentes ao óxido de sódio, no catalisador Na/Ce/MgO deslocou-se de 345 nm para 247 nm e a banda larga de 650 nm para 530 nm. Em relação ao óxido de cério, o mesmo apresentou o deslocamento da banda de 390 nm para 350 nm nos dois catalisadores.

Segundo MARTINEZ-ARIAS *et al.* (2000), para o caso de amostras contendo óxido de cério, ou simplesmente céria, o pico de absorção é deslocado em direção a menores comprimentos de onda em relação ao óxido de cério não suportado, e esse comprimento de onda decresce com o decréscimo da quantidade de cério.

De acordo com BENSALÉM *et al.* (1995), o espectro de reflectância difusa de céria suportada depende da quantidade de cério e do tamanho da partícula.

Quando a quantidade de cério é menor que 0,5%, o espectro é composto por várias bandas estreitas, na faixa de 350-250 nm, conforme mostrado na Figura IV.15.

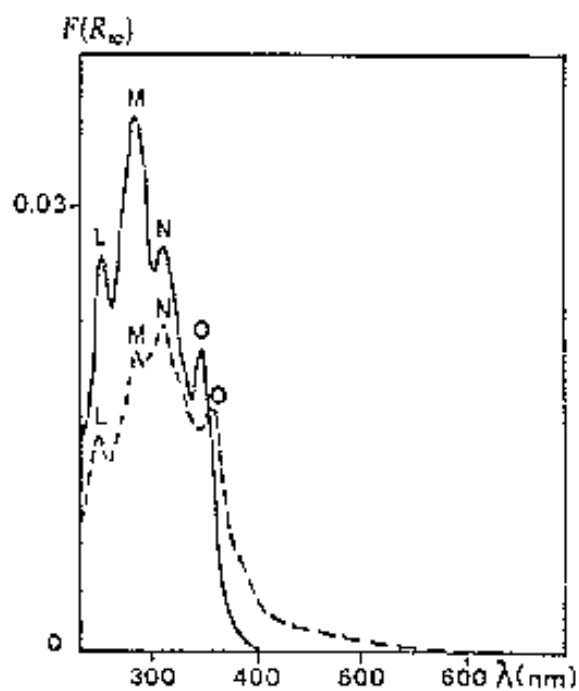


Figura IV.15 - Espectro de DRS de amostras de  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , com baixas quantidades de cério (—): 220 ppm Ce, (---) 80 ppm Ce (BENSALEM *et al.*, 1995)

Quando a quantidade de cério fica entre 0,5 e 3%, observa-se somente uma banda, cujo máximo está localizado por volta de 280 nm. Já para quantidades maiores que 5%, observa-se também um ombro próximo a 320 nm, conforme pode-se observar na Figura IV.16.

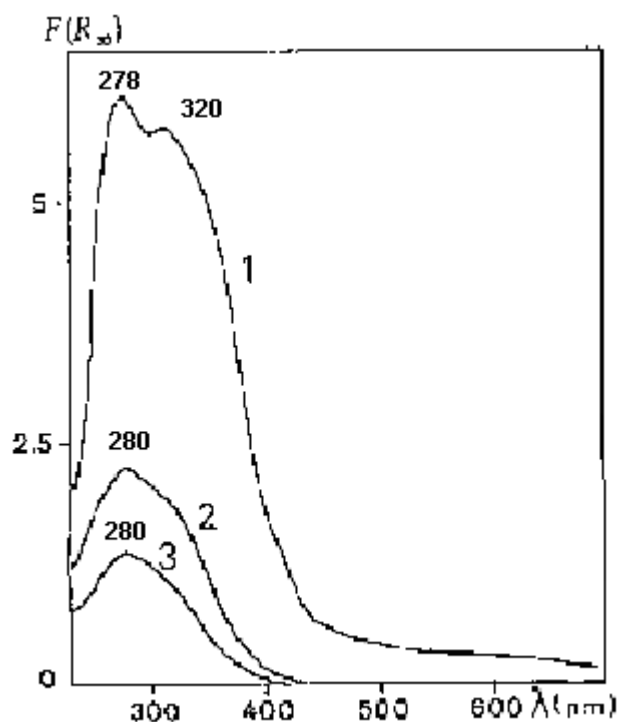


Figura IV.16 - Espectro de DRS de amostras de  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ : (1) 8% de Ce, (2) 2,35% de Ce, (3) 1,1% de Ce (BENSALEM *et al.*, 1995)

Segundo MARTÍNEZ-ARIAS *et al.* (2000), duas possíveis interpretações podem ser dadas para esse resultado de deslocamento da banda referente ao óxido de cério. Considerando efeitos de tamanho, o deslocamento do pico de absorção (correspondente a transições de bandas) para menores comprimentos de onda seria produzido como consequência da diminuição do tamanho da partícula de céria. Por outro lado, efeitos localizados devido ao acréscimo das contribuições das transferências de carga  $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$  (que predominam na presença de cristalitos pequenos com alta relação área/volume) podem também produzir resultados similares à medida que diminui a quantidade de céria. Segundo CORONADO *et al.* (2002), esse fato leva a uma banda relativamente larga com máximo em torno de 380 nm.

Muitos estudos também mostraram que a diminuição do tamanho de microcristalitos de semicondutores leva a um deslocamento da banda de absorção

correspondente a transições de bandas. A ocorrência de uma absorção em comprimentos de onda menores que 375 nm pode implicar a presença de cristalitos mais finos (DAMYANOVA *et al.*, 2002).

#### **IV.5 REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)**

Foram realizadas análises de TPSR, a fim de entender melhor a reação entre metano e oxigênio com a variação da temperatura. Utilizando uma mistura reacional com razão CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> de 5:1, e He como diluente, aqueceu-se o reator até a temperatura de 750°C.

Avaliou-se a formação de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etano e eteno, além do consumo de metano e oxigênio com a variação da temperatura.

O resultado obtido para o catalisador Li/Ce/MgO é mostrado na Figura IV.17.

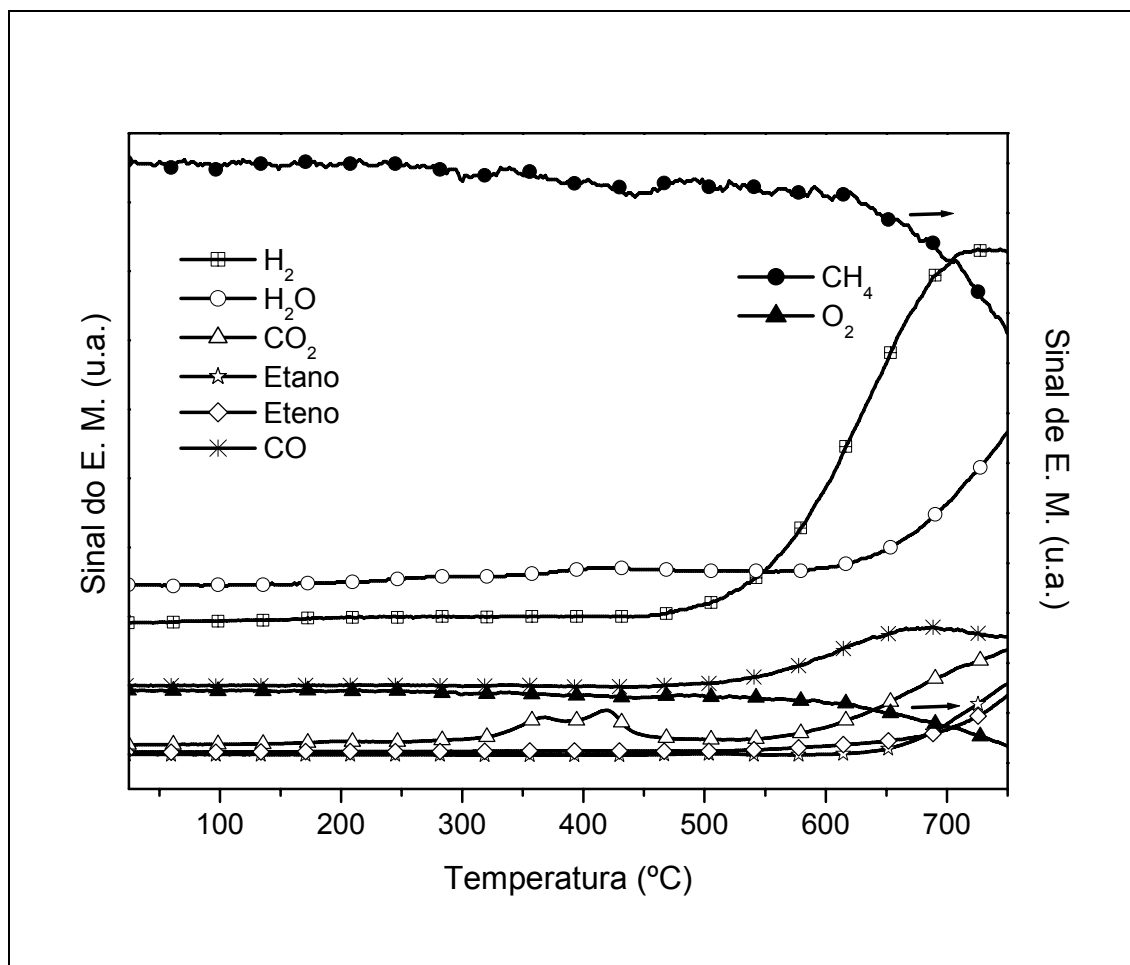
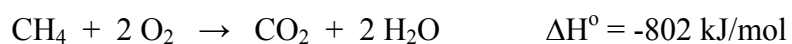
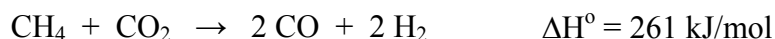


Figura IV.17 - TPSR do catalisador Li/Ce/MgO

Primeiramente pode-se observar a formação de CO<sub>2</sub>, iniciando-se a 320°C, pela reação de combustão do metano, levando a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, pela reação exotérmica:



Após 420°C observa-se uma diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub>, devido à reação endotérmica de reforma do metano com CO<sub>2</sub>, iniciando, embora pequena, a formação do gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO):



A 540°C observa-se um aumento do consumo de O<sub>2</sub> e metano, com o conseqüente aumento da formação de CO e H<sub>2</sub>, pela reação de oxidação parcial do metano, também exotérmica:



A partir de 550°C pode-se observar o início da formação de eteno e etano, pela reação de acoplamento oxidativo do metano:



Observa-se também, a partir de 580°C, o aumento da formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, pela reação de combustão total do metano.

Já a 700°C observa-se a estabilidade de H<sub>2</sub> e CO, provavelmente tendo atingindo o equilíbrio termodinâmico, como mostrado no item II.3.3, na revisão bibliográfica.

Na Figura IV.18 pode-se ver o resultado do TPSR obtido para o catalisador Na/Ce/MgO.



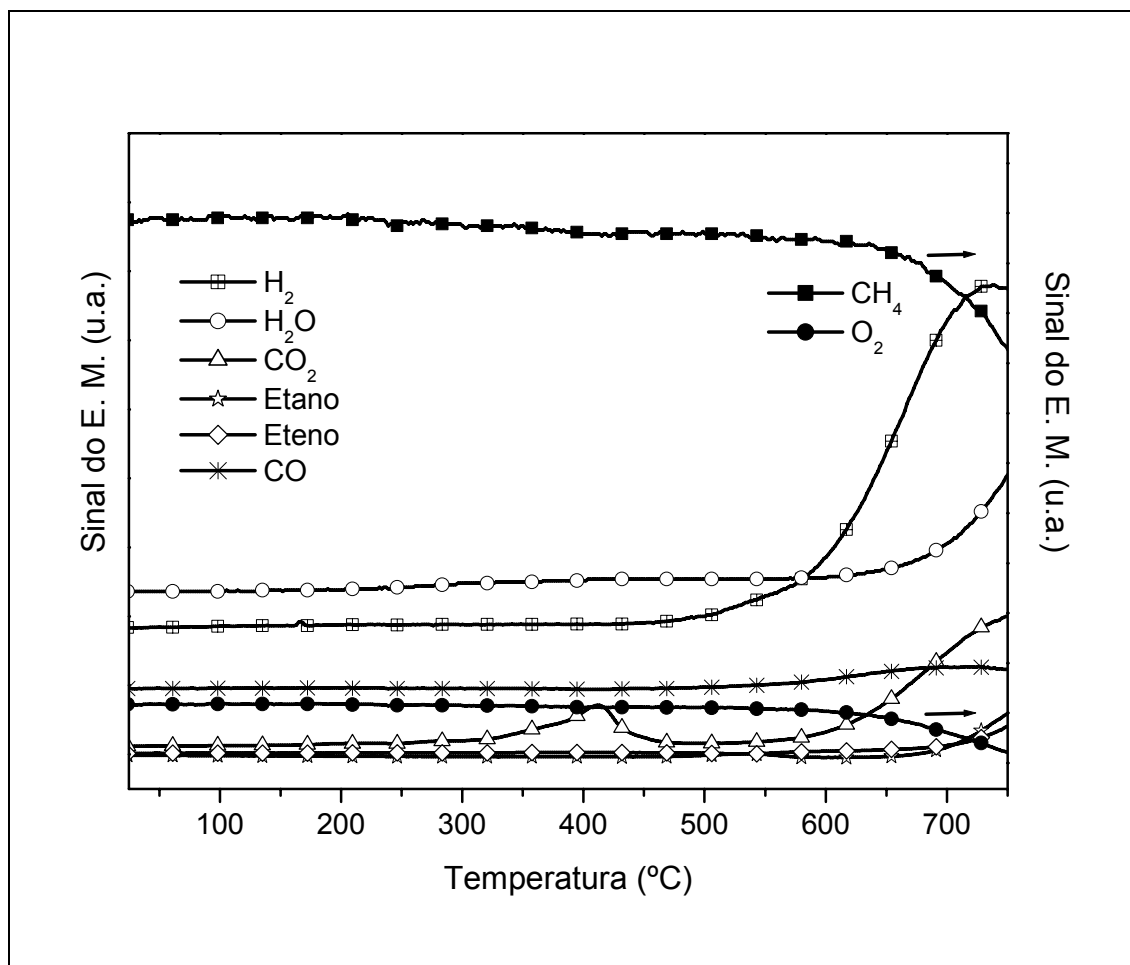
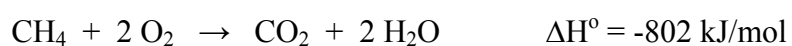
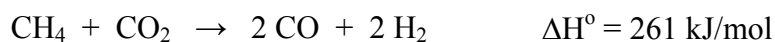


Figura IV.18 - TPSR do catalisador Na/Ce/MgO

Assim como no catalisador Li/Ce/MgO, com o catalisador Na/Ce/MgO observa-se primeiramente a reação de combustão do metano, que se inicia na temperatura de 320°C, apresentando um pico a 410°C, com a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, reação exotérmica:



Após 410°C observa-se uma diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub>, devido à reação endotérmica da reforma do metano com CO<sub>2</sub>, iniciando a formação de gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO):



A partir de 510°C, tem-se o início a reação de oxidação parcial do metano, exotérmica, sendo observado um aumento do consumo de O<sub>2</sub> e metano, com o conseqüente aumento da formação de CO e H<sub>2</sub>:



A reação de acoplamento oxidativo do metano só se inicia em temperaturas acima de 600°C, com a formação de eteno e etano:



A partir de 580°C observa-se também o aumento de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, pela reação de combustão total do metano.

Já em 730°C observa-se a estabilidade de H<sub>2</sub> e CO, novamente tendo atingindo o equilíbrio termodinâmico, como mostrado no item II.3.3.

Comparando os dois catalisadores, pode-se observar que os mesmos apresentam perfis muito semelhantes de TPSR. Algumas diferenças podem ser notadas, como a formação de dois picos de CO<sub>2</sub> para o catalisador Li/Ce/MgO. Um outro fato importante a ser notado é a temperatura de início da reação de acoplamento oxidativo de metano.

Pode-se observar a presença tanto de eteno quanto de etano em temperaturas mais baixas no catalisador Li/Ce/MgO, a partir de 550°C, do que no catalisador Na/Ce/MgO, de 600°C.

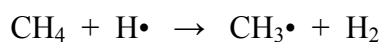
De acordo com a previsão do equilíbrio termodinâmico mostrado no item II.3.3.1, considerando a razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:1$ , pode-se observar que a produção de hidrogênio se inicia a 200°C, pela reação de reforma a vapor do metano. O mesmo não se observa nos TPSR dos catalisadores, onde se observa o início da formação de  $\text{H}_2$  somente a partir de 400°C. A reação de reforma de metano com  $\text{CO}_2$  nos catalisadores ocorre na mesma temperatura prevista pelo equilíbrio termodinâmico, levando a formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .

Nos TPSR dos catalisadores observa-se também a presença tanto de etano quanto de eteno, fato não observado no equilíbrio. Vemos também que a formação de eteno ocorre pelo acoplamento oxidativo do metano, e não pelo acoplamento desidrogenativo, como observado no equilíbrio termodinâmico. Com os catalisadores, essa formação se inicia na temperatura de 550°C, bem mais baixa que o equilíbrio prevê, de 950°C.

Quando comparamos os resultados dos TPSR realizados com a previsão do equilíbrio termodinâmico para a razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  de 2:1, pode-se notar que para temperaturas abaixo de 750°C o mesmo apresenta um perfil semelhante a previsão realizada para a razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  de 5:1. Portanto, as mesmas diferenças são notadas quando comparamos esta previsão com os TPSR, como a formação de  $\text{H}_2$  a 200°C, fato não observado nos TPSR. Mas o mais importante a ser notado é a não formação de hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  pela previsão termodinâmica com essa razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2$ , e com a razão de 5:1 esta formação é prevista e confirmada pelos TPSR.

Um resultado importante obtido com as análises de TPSR é a formação de H<sub>2</sub>, não esperada para este tipo de catalisador.

Segundo LUNSFORD *et al.* (1990), alguns grupos observaram a formação de H<sub>2</sub> durante a dimerização oxidativa do metano. A formação de hidrogênio molecular poderia ocorrer pela reação:



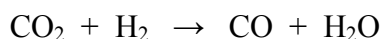
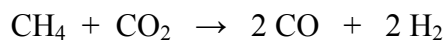
Ou então pela reação de shift, que se acredita ser a maior fonte de hidrogênio.

Não se tem reportado na literatura estudos sobre geração de hidrogênio, ou de gás de síntese, utilizando catalisadores de óxidos básicos, promovidos, como os estudados neste trabalho.

Porém, o óxido de cério tem sido estudado para várias reações utilizando suas propriedades redox, que podem ser melhoradas na presença de um metal ou de um óxido de metal (ZHU, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2001).

Sabe-se que o óxido de cério é um importante material para uma variedade de reações envolvendo oxidação de hidrocarbonetos. Este material contém alta concentração de vacâncias de oxigênio móveis, que agem como fontes locais ou receptoras do oxigênio envolvido nas reações que ocorrem na sua superfície. Recentemente, testes realizados utilizando óxido de cério como catalisador para reforma seca do metano e reforma com vapor apresentaram sucesso (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005).

Normalmente, a reação de reforma seca do metano vem acompanhada da reação de shift (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005):



A reação gás-sólido entre óxido de cério e metano tem sido amplamente reportada. LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2005), estudando céria de alta área superficial, para a reação de reforma de metano com dióxido de carbono, relataram que a reação gás-sólido entre óxido de cério e metano pode gerar CO e H<sub>2</sub> em altas temperaturas. Além disso, o estado reduzido CeO<sub>2-n</sub> pode reagir com CO<sub>2</sub> para produzir CO.

OTSUKA *et al.* (1998) mostraram que o óxido de cério pode converter o metano em gás de síntese com a razão H<sub>2</sub>/CO = 2 em temperaturas superiores a 600°C. Sugeriram que Ce<sup>+3</sup> e vacâncias de oxigênio são ativos para a formação de H<sub>2</sub> e CO. Utiliza-se assim o oxigênio da rede do óxido de cério para a formação de CO na ausência de oxigênio gasoso.

Atualmente, a maioria dos estudos reportados sobre oxidação parcial envolve a oxidação total do metano em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O para posterior reforma do metano restante com CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O. Como resultado, uma temperatura alta é requerida para se obter altas seletividades em H<sub>2</sub> e CO devido à limitação termodinâmica em baixas temperaturas (OTSUKA *et al.*, 1998).

Portanto, os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO, além de se apresentarem como ótimos catalisadores para geração de hidrocarbonetos C<sub>2</sub> pela reação de acoplamento oxidativo do metano, apresentam também como uma possibilidade de catalisadores para a produção de gás de síntese, H<sub>2</sub> e CO, ou até mesmo produção de hidrogênio para outros fins, a partir da oxidação parcial do metano, e em condições de razão de CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> de 5:1.

## IV.6 TESTE CATALÍTICO

Foram realizados os testes catalíticos para os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO, utilizando uma massa de catalisador  $m_{\text{cat}} = 500$  mg e vazão de reagentes  $F_0 = 50$  mL/min, com razão  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 5:1:4$ , analisando a reação em duas temperaturas, 750°C e 800°C.

Foram medidos os reagentes  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ , além dos possíveis produtos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Não foi possível realizar a medição de  $\text{H}_2$  formado pelo fato de não ter utilizado uma coluna adequada para a separação do mesmo. Os resultados de conversão de metano, percentagem de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3$  nos produtos, razão eteno/etano, assim como o rendimento em  $\text{C}_2$  obtidos estão apresentados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Resultados do Teste Catalítico, W/F = 0,01 g.min/mL

		750°C		800°C	
		Li/Ce/MgO	Na/Ce/MgO	Li/Ce/MgO	Na/Ce/MgO
Conversão de $\text{CH}_4$ <sup>1</sup>	(%)	10,25	9,70	17,22	18,23
% Produto	$\text{CO}_2$	49,17	62,67	48,36	59,52
	$\text{C}_2$	43,42	34,01	46,17	37,95
	$\text{C}_3$	7,05	2,89	5,12	2,35
Eteno / Etano	mol/mol	1,33	0,98	2,84	2,62
Rendimento em $\text{C}_2$ <sup>2</sup>	(%)	54,77	48,21	58,64	53,00

<sup>1</sup> Conversão de Metano: moles de metano convertido em relação ao número de moles que entra  
 $X_{\text{CH}_4} = (2[\text{C}_2] + 3[\text{C}_3] + [\text{CO}_2]) / ([\text{CH}_4] + 2[\text{C}_2] + 3[\text{C}_3] + 4[\text{C}_4] + [\text{CO}_2])$

<sup>2</sup> Rendimento em  $\text{C}_2$ : razão entre o número de moles de metano convertido a  $\text{C}_2$  e o número de moles de metano reagido.

Rendimento em  $\text{C}_2 = 2[\text{C}_2] / (2[\text{C}_2] + 3[\text{C}_3] + 4[\text{C}_4] + [\text{CO}_2])$

Avaliando primeiramente o efeito da temperatura para os dois catalisadores, pode-se observar o aumento da conversão de metano e o aumento da percentagem de  $C_2$  nos produtos com a conseqüente redução da percentagem de  $CO_2$  e  $C_3$ , além do aumento do rendimento em  $C_2$  e da razão etano/eteno com o aumento da temperatura.

Para o catalisador Li/Ce/MgO houve um aumento de 68% da conversão e para o catalisador Na/Ce/MgO um aumento de 98%, com a variação de 50°C na temperatura de reação.

Comparando os resultados de Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO pode-se observar que os dois catalisadores apresentam valores de conversão de metano próximos nas duas temperaturas. Apesar disso, a percentagem de  $C_2$  e  $C_3$  nos produtos, o rendimento em  $C_2$  e a relação molar  $C_2H_4/C_2H_6$  são superiores para o catalisador Li/Ce/MgO.

A relação molar  $C_2H_4/C_2H_6$  obtida foi superior a 1 para os dois catalisadores nas duas temperaturas de reação, com exceção do catalisador Na/Ce/MgO na temperatura de 750°C, onde a razão obtida foi muito próximo de 1, mostrando a formação preferencial de olefinas, no caso o eteno, em relação a etano. Esta relação também aumenta com o aumento da temperatura, comprovando que o etano é um produto primário do acoplamento oxidativo com posterior transformação a eteno (PACHECO FILHO, 1995).

Um outro fato interessante observado é o aumento do rendimento em  $C_2$  com o aumento da temperatura. Para o catalisador Li/Ce/MgO houve um aumento de 7% do rendimento em  $C_2$  e para o catalisador de Na/Ce/MgO um aumento de 10%, com o aumento de 50°C na temperatura de reação. Geralmente se observa um comportamento inverso nas reações de oxidação, ou seja, a seletividade diminui com o aumento da temperatura.

Já a percentagem de  $C_3$  nos produtos diminui com o aumento da temperatura. Isso se deve ao fato de os hidrocarbonetos  $C_3$  serem mais reativos que o próprio reagente e que os hidrocarbonetos  $C_2$ , e com o aumento da temperatura os hidrocarbonetos formados reagiriam com o oxigênio levando a formação de  $CO_2$ . De acordo com MARTIN *et al.* (1989), a temperatura de oxidação em fase gasosa de metano, etano e eteno são 800, 650 e 600°C respectivamente. Isso mostra que os produtos formados da reação são mais reativos que o próprio reagente.

Comparando os resultados obtidos com os apresentados na literatura, pode-se observar uma grande concordância entre os dados.

WANG *et al.* (2006b) apresentaram conversão de metano de 22 a 30% para catalisadores W-Mn/SiO<sub>2</sub> preparados por diferentes métodos, com rendimento em  $C_2$  de 15 a 20%, na temperatura de 820°C, W/F = 0,02 g.min/mL e razão  $CH_4/O_2 = 4$ .

TAKENAKA *et al.* (2001) obtiveram, com o catalisador Li/MgO, conversão de metano de 8,8% e 25,1%, com seletividade em  $C_2$  de 42% e 52%, nas temperaturas de 750°C e 780°C respectivamente, utilizando para isso uma razão  $CH_4/O_2$  de 2 e W/F de 0,004 g.min/mL.

BARTSCH *et al.* (1989) analisaram a influência da razão da pressão de oxigênio e metano na conversão de metano e na seletividade e rendimento em  $C_2$  para a reação de acoplamento de metano sobre o catalisador Ce/Li/MgO. O resultado obtido pode ser observado na Figura IV.19.



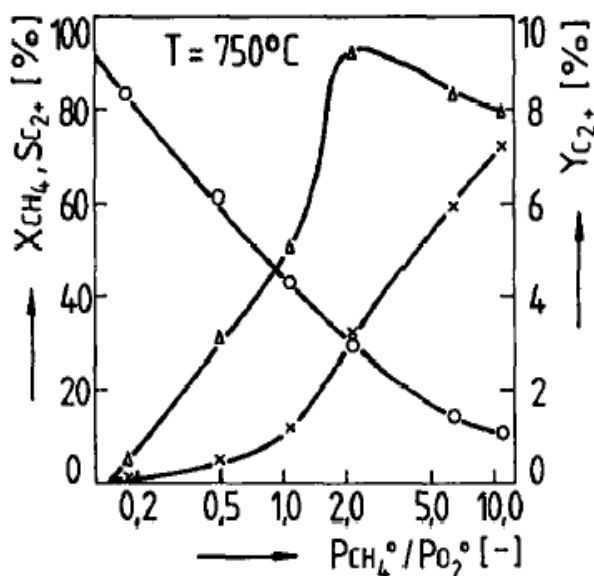


Figura IV.19 - (1) Efeito da  $P_{CH_4}/P_{O_2}$  na conversão (○), seletividade (x) e rendimento (▲) sobre o catalisador Ce/Li/MgO, W/F = 0,0027 g.min/NmL (BARTSCH *et al.*, 1989).

Pode-se observar que para a razão  $P_{CH_4}/P_{O_2}$  de 5, mesma razão utilizada neste trabalho, os valores obtidos de conversão foram de aproximadamente 17%, com seletividade de  $C_2$  de 55%. Analisando a conversão, pode-se observar que a conversão apresentada por BARTSCH *et al.* (1989), de 17%, foi um pouco superior que a obtida com o catalisador Li/Ce/MgO a 750°C, de 10%.

PACHECO FILHO (1995) estudando a reação de acoplamento de metano, utilizando uma razão  $CH_4:O_2$  de 5:1 e W/F de 0,0012 g.min/mL, com o catalisador Ce/Na/MgO (28% Na/Mg e 1% Ce/Na), obteve uma conversão de metano de 9,9% na temperatura de 750°C e rendimento em  $C_2$  de 55,9%, valores compatíveis com os obtidos neste trabalho. Obteve também uma razão eteno/etano de 0,47, relação bem inferior à obtida neste trabalho.

Vale ressaltar a diferença na preparação dos catalisadores nos dois trabalhos. Os catalisadores foram preparados a partir de carbonatos em PACHECO FILHO (1995), e não a partir de nitratos, como neste trabalho. Segundo PACHECO FILHO (1995),

comparando catalisadores Ce/Na/CaO preparados a partir de carbonatos e hidróxidos, concluiu que o precursor pode exercer uma grande influência sobre a morfologia e o desempenho do catalisador para o acoplamento oxidativo do metano.

Já para o catalisador Ce/Na/CaO (28% Na/Ca e 1% Ce/Na), PACHECO FILHO *et al.* (2000) obtiveram, com razão CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> de 5:1 e W/F de 0,0005 g.min/mL, para a temperatura de 750°C, conversão de metano de 10%, com rendimento em C<sub>2</sub> de 71,3%, ou seja, rendimento bem superior ao obtido com os catalisadores nesse trabalho.

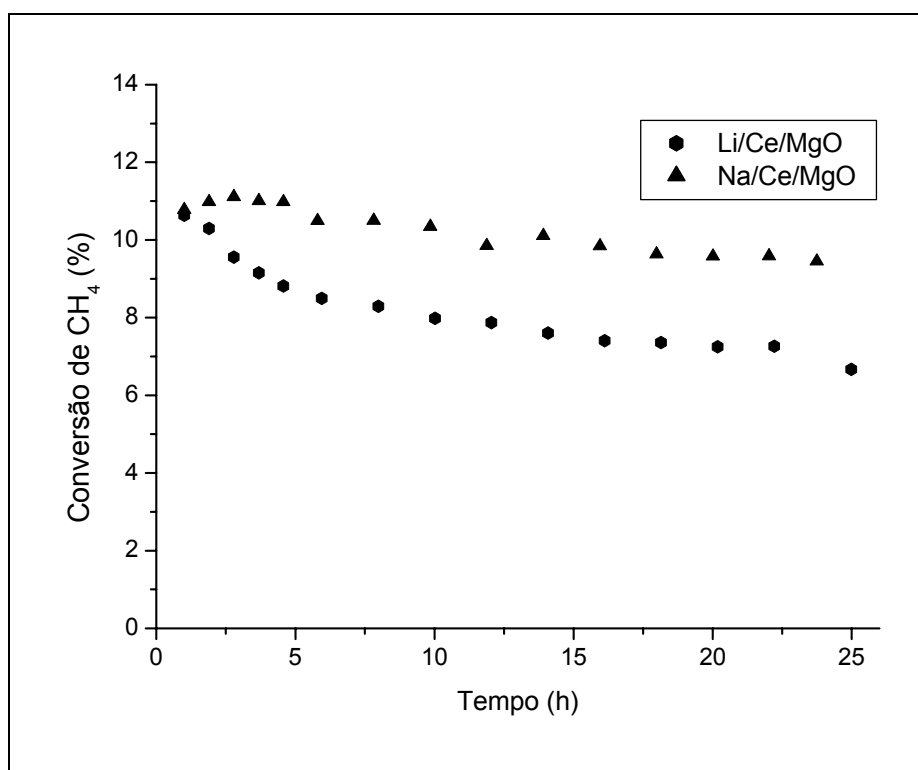
De acordo com PACHECO FILHO (1995) a área específica do catalisador é um fator normalmente correlacionado ao rendimento em C<sub>2</sub>. Há uma grande controvérsia na literatura quanto ao efeito do aumento da área do catalisador no rendimento em C<sub>2</sub>. Em geral, a regra é de uma relação inversa entre área superficial e rendimento.

Porém, LUNSFORD (1990) relata que a alta área superficial é um fator positivo para o rendimento, onde o catalisador com maior área superficial apresentou melhor rendimento em C<sub>2</sub>.

Talvez esse fato possa justificar a diferença do rendimento em C<sub>2</sub> obtido por PACHECO FILHO *et al.* (2000), onde o catalisador utilizado apresentou uma área de 13,7 m<sup>2</sup>/g, maior que a área apresentada pelos catalisadores nesse trabalho.

#### **IV.6.1. Avaliação da Estabilidade dos Catalisadores**

Realizaram-se também testes catalíticos de longa duração (24 h), na temperatura de 750°C, com W/F = 0,01 g.min/mL, para os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO, para avaliar o comportamento dos mesmos ao longo do tempo. As conversões obtidas para os dois catalisadores são mostradas na Figura IV.20.



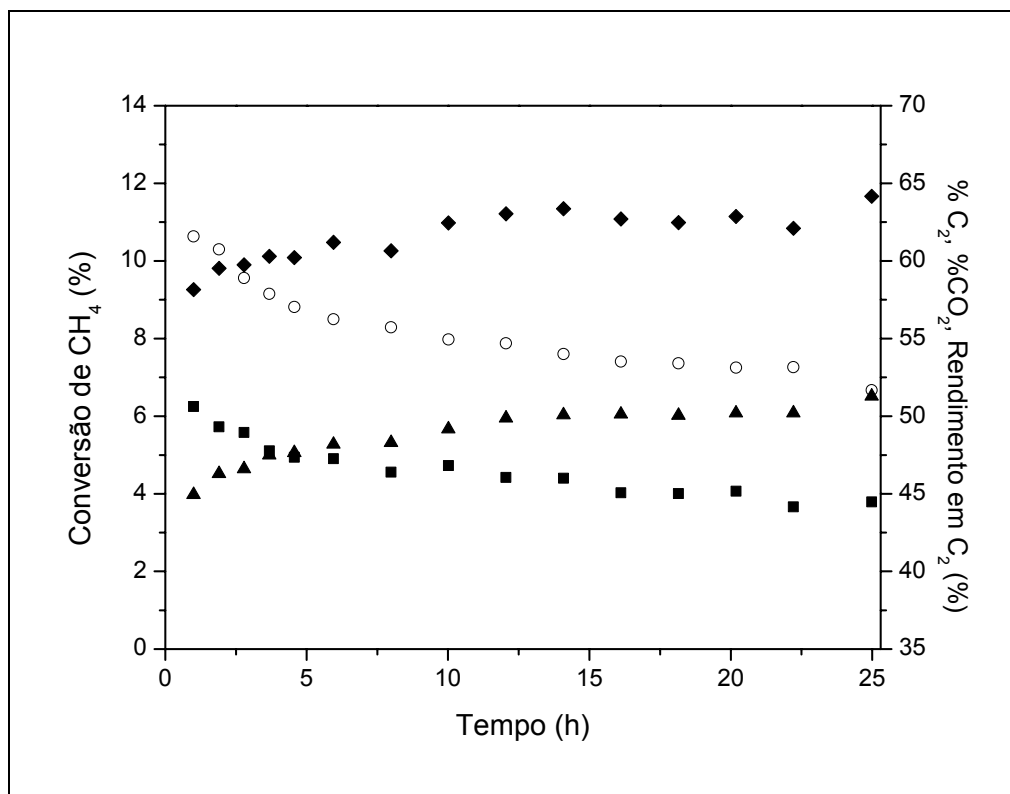
**Figura IV.20 - Conversão de CH<sub>4</sub> ao longo de 24h de reação**

Os dois catalisadores apresentaram uma pequena desativação ao longo do tempo, sendo a mesma mais pronunciada para o catalisador Li/Ce/MgO. Realizou-se análise de coque nos catalisadores após as 24h de reação, não sendo encontrado a presença do mesmo em nenhum dos dois catalisadores, não sendo, portanto a desativação observada devido à formação do coque.

A desativação do catalisador Li/Ce/MgO seria devido à perda de lítio por volatilização de espécies LiOH ou pela formação de Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> nas paredes do reator de quartzo (PACHECO FILHO, 1995).

Segundo BARTSCH *et al.* (1989), o óxido de cério é um estabilizador para os catalisadores Li/MgO, reduzindo sua desativação ao longo do tempo, em altas temperaturas.

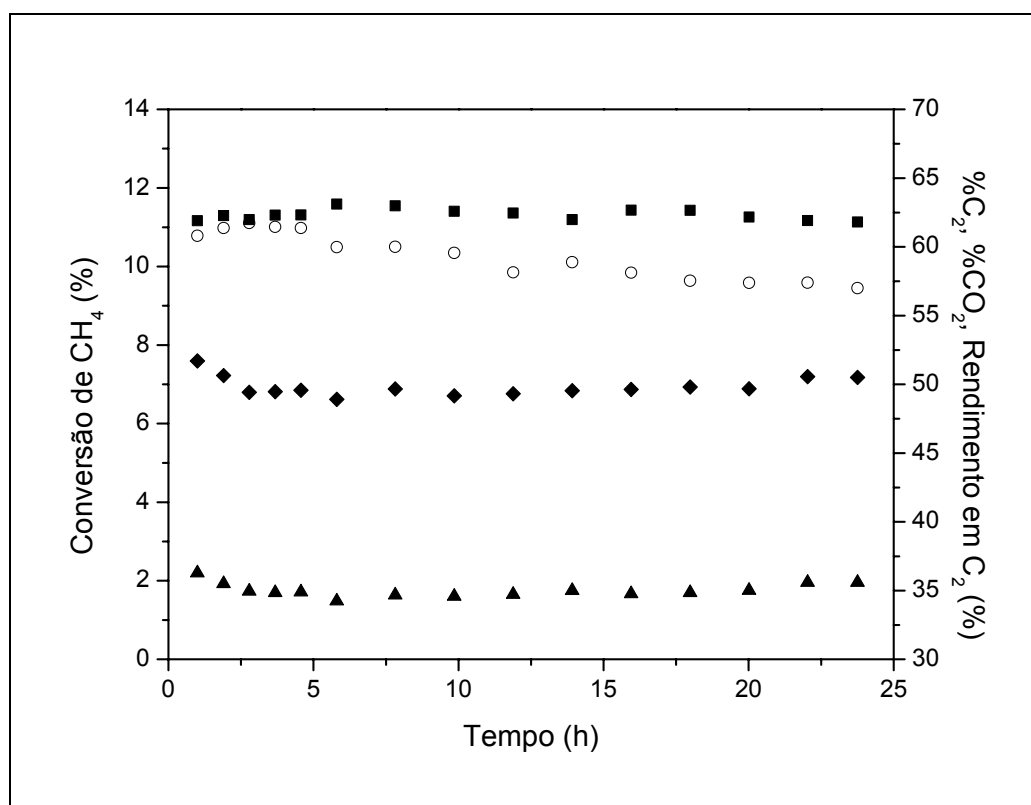
Na Figura IV.21 pode-se ver os resultados obtidos de conversão de metano, %C<sub>2</sub> e %CO<sub>2</sub> nos produtos e rendimento em C<sub>2</sub> ao longo do tempo para o catalisador Li/Ce/MgO.



**Figura IV.21 - Conversão de metano (○), % C<sub>2</sub> (▲), %CO<sub>2</sub> (■) e rendimento de C<sub>2</sub> (◆) em função do tempo sobre o catalisador Li/Ce/MgO.**

Pode-se observar que houve um pequeno aumento na percentagem de C<sub>2</sub> seguido pela diminuição da percentagem de CO<sub>2</sub> nos produtos ao longo do tempo. O rendimento em C<sub>2</sub> apresenta um aumento, de 58% até 65% com o tempo de reação.

Na Figura IV.22 são apresentados os resultados obtidos para o catalisador Na/Ce/MgO.



**Figura IV.22 - Conversão de metano (○), % C<sub>2</sub> (▲), %CO<sub>2</sub> (■) e rendimento de C<sub>2</sub> (◆) em função do tempo sobre o catalisador Na/Ce/MgO.**

Pode-se observar que, assim como o comportamento da conversão, não se observou variação nas percentagens dos produtos para o catalisador Na/Ce/MgO ao longo do tempo. As percentagens de C<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, assim como o rendimento em C<sub>2</sub> se mantiveram praticamente constantes durante o tempo de reação.

BARTSCH *et al.* (1989) estudaram também a reação de acoplamento de metano durante um longo período, a fim de analisar a desativação do catalisador Ce/Li/MgO. O resultado obtido é mostrado na Figura IV.23.

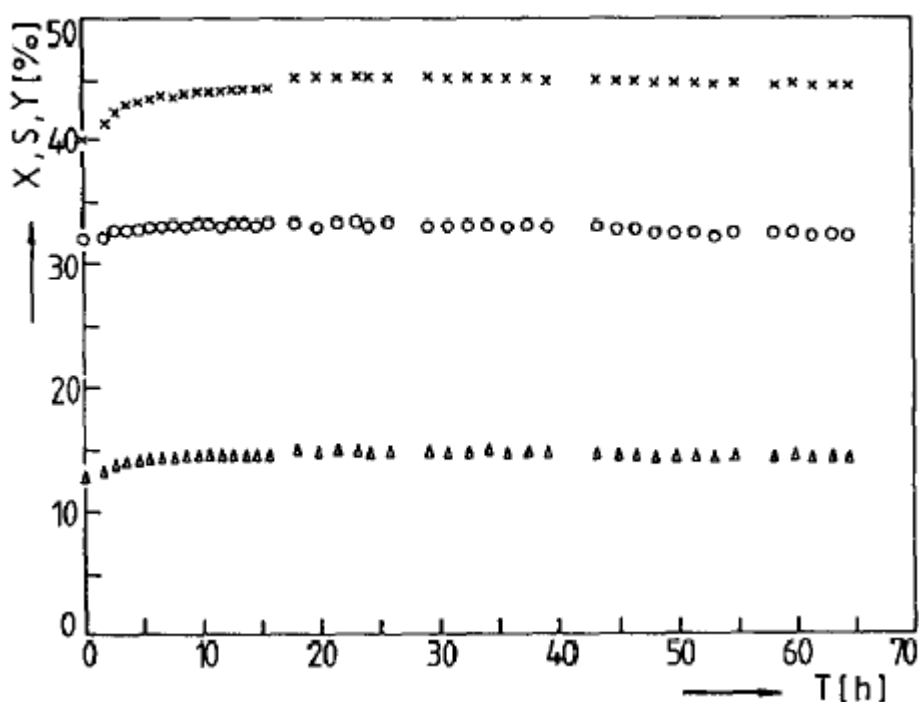


Figura IV.23 - Conversão de metano (o), seletividade em C<sub>2</sub><sup>+</sup> (x) e rendimento de C<sub>2</sub><sup>+</sup> (▲) como função do tempo sobre o catalisador Ce/Li/MgO, T = 750°C, P<sub>CH<sub>4</sub></sub>/P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2, W/F = 0,16 g.s/NmL, P<sub>abs</sub> = 1,2 bar (BARTSCH *et al.*, 1989).

Sabe-se que a atividade do catalisador de óxido de magnésio dopado com lítio cai rapidamente durante as primeiras horas de reação. A adição de óxido de cério como um terceiro componente causa uma notável melhora no catalisador. A conversão de metano, assim como a seletividade em C<sub>2</sub>, apresenta um pequeno aumento durante as primeiras 10 horas de reação, ocorrendo um decaimento nas horas seguintes. Não se observaram mudanças no rendimento (BARTSCH *et al.*, 1989).

Observa-se que o catalisador utilizado por BARTSCH *et al.* (1989) apresentou uma melhor estabilidade quando comparado ao catalisador utilizado neste trabalho. Provavelmente essa maior estabilidade encontrada foi devido ao método de preparação do catalisador. A preparação desse catalisador consistiu em adicionar MgO e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água, evaporação e secagem e depois calcinação a 465°C.

### IV.6.2. Influência da Temperatura na Reação

Para avaliação da influência da temperatura na reação, realizaram-se testes catalíticos nas temperaturas de 650°C, 700°C, 750°C e 800°C, variando-se a velocidade espacial, a fim de manter a conversão de metano em 5%. Os resultados das percentagens de C<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nos produtos obtidos para os dois catalisadores estão representadas nas Figura IV.24 e Figura IV.25, respectivamente, e o rendimento em C<sub>2</sub> na Figura IV.26.

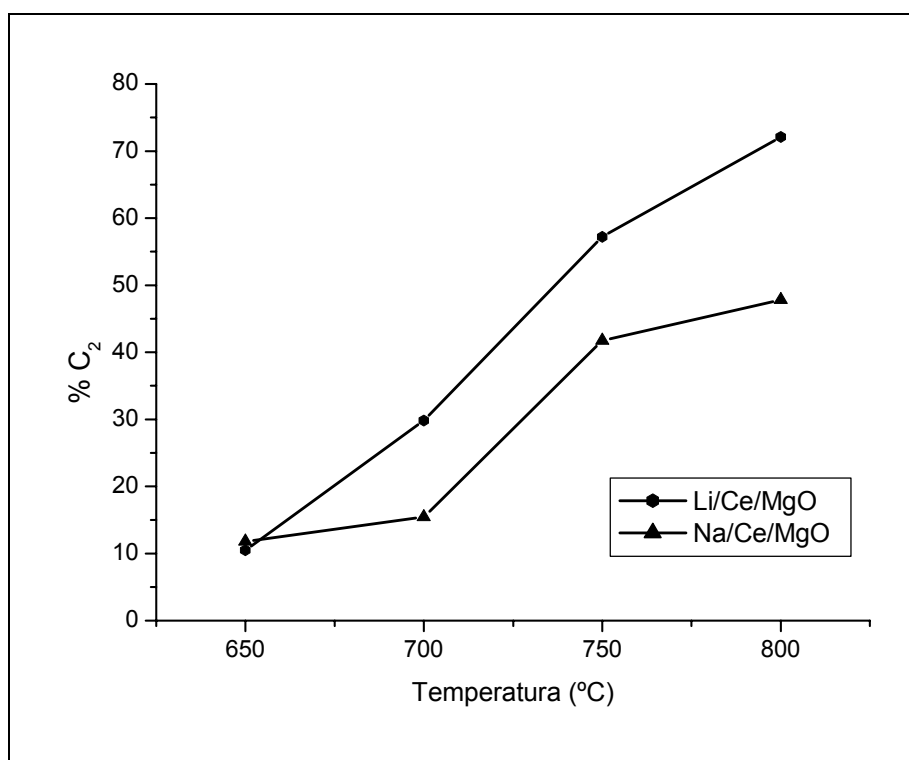


Figura IV.24 - % de C<sub>2</sub> nos produtos

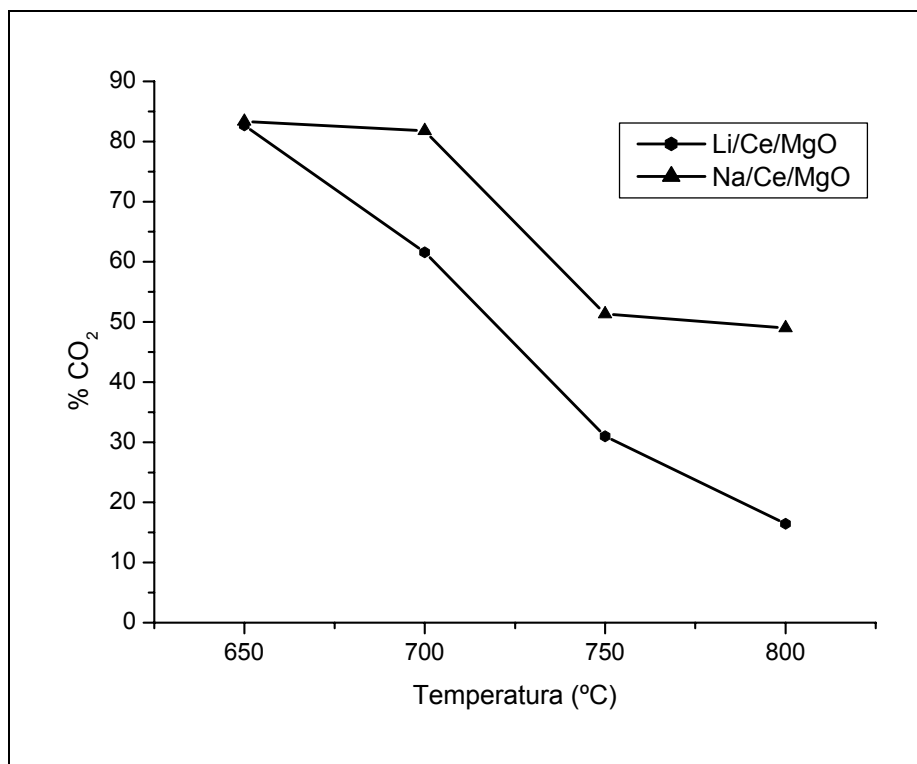


Figura IV.25 - % de CO<sub>2</sub> nos produtos

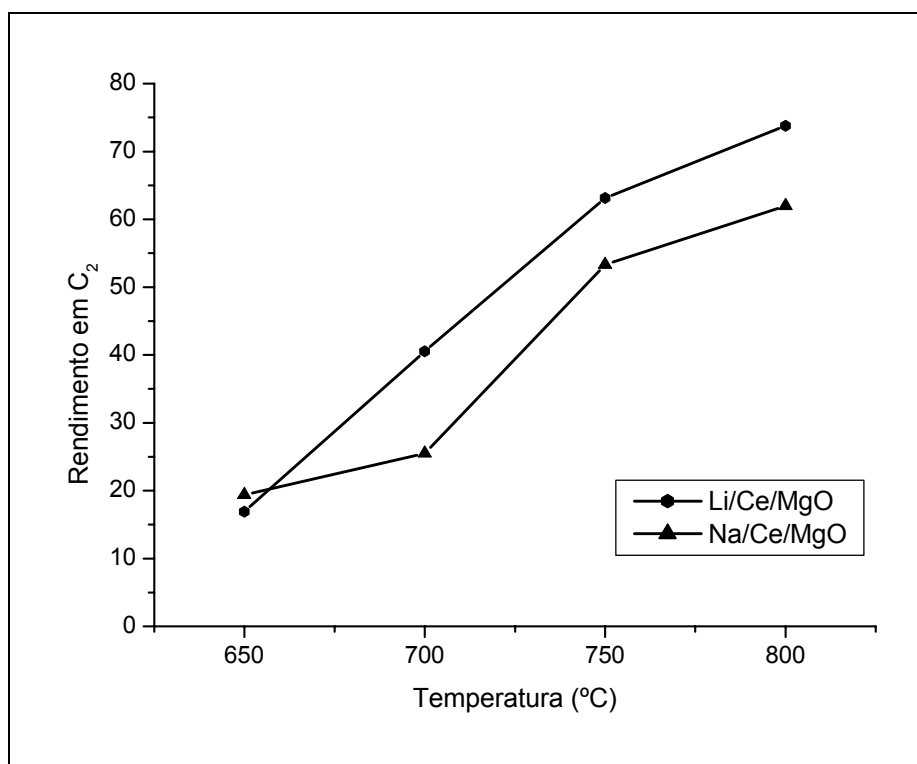


Figura IV.26 - Rendimento em C<sub>2</sub>



Pode-se observar que na temperatura mais baixa, de 650°C, ambos os catalisadores apresentam comportamentos bem semelhantes.

Já para temperaturas maiores, pode-se observar um aumento da percentagem de C<sub>2</sub> nos produtos com o aumento da temperatura para os dois catalisadores. Para o catalisador Li/Ce/MgO há uma formação de C<sub>2</sub> maior que o catalisador Na/Ce/MgO a partir da temperatura de 700°C, e é maior essa diferença quanto maior a temperatura.

Em contrapartida, a formação de CO<sub>2</sub> diminui com o aumento da temperatura, sendo a mesma maior para o catalisador Na/Ce/MgO.

O rendimento em C<sub>2</sub> também aumenta com o aumento da temperatura, sendo novamente maior para o catalisador Li/Ce/MgO.

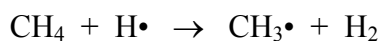
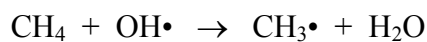
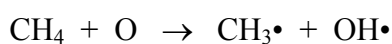
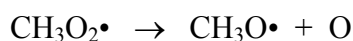
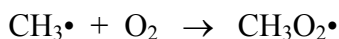
As energias de ativação aparente para a conversão global do metano, calculada para os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO, na faixa de temperatura de 650 a 800°C são mostradas na Tabela IV.3.

**Tabela IV.3 – Energias de ativação aparentes para conversão global do metano sobre os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO.**

<b>Catalisador</b>	<b>Energia de Ativação Aparente (Kcal/mol)</b>
Li/Ce/MgO	29,79
Na/Ce/MgO	43,53

PACHECO FILHO (1995) obteve uma energia de ativação aparente de 49,2 Kcal/mol para o catalisador Ce/Na/CaO na faixa de temperatura de 680°C a 720°C, energia essa um pouco superior que a encontrada com os catalisadores nesse trabalho.

Acredita-se que a fonte primária de radicais metila é a superfície do catalisador. Porém, LUNSFORD (1990) propôs a ocorrência de um mecanismo de reações em cadeia em fase gasosa envolvendo radicais livres:



A forte influência da temperatura de reação sobre a conversão e seletividade em  $\text{C}_2$  sobre os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO está relacionada ao equilíbrio em fase gasosa da reação entre o radical metila e o oxigênio gasoso. A presença do radical  $\text{CH}_3\text{O}_2\bullet$ , junto com as demais reações em cadeia apresentadas influencia sensivelmente a formação de CO e  $\text{CO}_2$  nas condições de reação usadas. Sabe-se que o aumento de temperatura de reação favorece a reação reversa de equilíbrio, ocorrendo dissociação dos radicais  $\text{CH}_3\text{O}_2\bullet$  devido à fraca ligação  $\text{CH}_3\text{-O}_2$ . Isto aumenta a presença de radicais  $\text{CH}_3\bullet$ , que resulta numa maior seletividade em  $\text{C}_2$  e numa menor formação de  $\text{CO}_2$  a partir de reações em cadeia (PACHECO FILHO, 1995).

Esta característica é confirmada pelos resultados experimentais observados na Figura IV.24, onde há um aumento da seletividade em  $\text{C}_2$  com o aumento da temperatura de reação.

Este é um comportamento oposto ao normalmente observado nas reações de oxidação onde a seletividade diminui com o aumento da temperatura devido à

ocorrência de reações consecutivas. No acoplamento oxidativo do metano, contudo, observa-se também um aumento simultâneo na conversão de oxigênio no meio reacional. Isto faz com que haja uma diminuição da pressão parcial de oxigênio, limitando a oferta deste composto, diminuindo a formação de radicais  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  e conseqüentemente a produção de compostos  $\text{CO}_x$  (PACHECO FILHO, 1995).

Isto explica o aumento da seletividade em  $\text{C}_2$  com o aumento da temperatura.

## **V - DISCUSSÃO**

Pode-se observar, através das análises de caracterização realizadas, que os dois catalisadores, Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO, apresentaram características muito semelhantes.

Vimos que os dois catalisadores apresentaram uma área superficial muito baixa. Mostrou-se que os mesmos apresentavam em sua composição química em torno de 98% de óxido de magnésio, 1,5% de óxido de cério e de 0,5% de óxido de lítio e de óxido de sódio nos catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO respectivamente. Os dois catalisadores apresentaram também uma diferença nas razões atômicas dos componentes entre o valor teórico e o calculado, devido provavelmente ao método de preparação.

Através do DRX pode-se observar a presença de óxidos isolados, não havendo a formação de óxidos mistos. Pode-se observar a presença de estruturas cristalinas de MgO, com picos finos, indicando a presença de cristais bem formados durante a calcinação e também de CeO<sub>2</sub>, em menor intensidade, nos dois catalisadores. Porém, não pode ser observada a presença de Li<sub>2</sub>O nem de Na<sub>2</sub>O nos catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO, respectivamente, devido a pequena quantidade desses óxidos presentes nos catalisadores.

Estudando a decomposição dos catalisadores não calcinados através do ATG e ATD, observa-se que os dois catalisadores apresentaram um perfil muito semelhante, com duas decomposições e uma perda total da massa de aproximadamente 80%. Analisando os resultados de ATG e ATD dos sais precursores, e comparando os mesmos com os resultados obtidos dos catalisadores, observou-se em ambos os

catalisadores uma decomposição muito parecida com a decomposição do sal de nitrato de magnésio utilizado no preparo dos mesmos. Este resultado está de acordo com o resultado da análise química, onde se mostrou que os catalisadores eram compostos por praticamente 98% de MgO. Pode-se observar também a decomposição do nitrato de cério amoniacal, embora pequena, nos dois catalisadores. Esses resultados de ATD dos catalisadores, comparados com o ATD dos sais precursores, vêm a comprovar os resultados de DRX, mostrando que os catalisadores são óxidos isolados, não havendo a formação de óxidos mistos.

Os resultados de DRS também mostraram uma semelhança entre os dois catalisadores. Os dois apresentaram um pico de absorção em 350 nm, além dos picos em 251 nm para o catalisador Li/Ce/MgO e de 247 nm para o catalisador Na/Ce/MgO. Os espectros mostraram então um deslocamento das bandas de absorção do óxido de cério, de lítio e de sódio, todos na direção de menores comprimentos de onda. Algumas explicações podem ser dadas para este deslocamento da banda de absorção do óxido de cério. Segundo MARTÍNEZ-ARIAS *et al.* (2000), esse deslocamento poderia ser consequência da diminuição da quantidade do óxido de cério, em relação ao mesmo não suportado. De acordo com BENSALÉM *et al.* (1995), o espectro de reflectância difusa do óxido de cério suportado depende da quantidade de cério e do tamanho da partícula do óxido de cério.

Já nos resultados de TPSR observa-se um perfil muito semelhante entre os dois catalisadores. Observa-se uma formação de etano e eteno e também uma formação de H<sub>2</sub> pelos dois catalisadores. Apesar da semelhança do perfil de TPSR, algumas diferenças puderam ser notadas. Os mesmos diferem na temperatura de início da ocorrência de cada reação, principalmente da reação de acoplamento oxidativo do metano, que se inicia a 550°C para o catalisador Li/Ce/MgO, temperatura mais baixa

que para o catalisador Na/Ce/MgO, de 600°C. Pode-se ver que a formação de etano e eteno ocorre pela reação de acoplamento oxidativo do metano e em temperatura mais baixa, diferentemente quando comparado com a análise termodinâmica realizada, onde a formação de eteno ocorre através da reação de acoplamento desidrogenativo do metano.

Apesar das análises de caracterização mostrar grande semelhança entre os dois catalisadores estudados, pode-se observar que os mesmos apresentaram respostas diferentes frente aos testes catalíticos realizados.

Apesar dos catalisadores apresentarem conversão de metano muito próximas nas temperaturas de 750°C e 800°C, o catalisador Li/Ce/MgO apresentou um rendimento em C<sub>2</sub> e percentagem em C<sub>2</sub> maior que o catalisador Na/Ce/MgO. A razão eteno/etano, também foi superior para o catalisador Li/Ce/MgO.

Essa diferença fica mais clara quando os dois catalisadores são comparados no estudo da influência da temperatura na reação de acoplamento oxidativo, realizados a isoconversão. Observa-se novamente um maior rendimento em C<sub>2</sub> e percentagem em C<sub>2</sub>, com a conseqüente menor percentagem em CO<sub>2</sub>, para o catalisador Li/Ce/MgO na faixa de temperatura analisada.

Essa diferença de comportamento entre os catalisadores pode ser explicada através dos mecanismos envolvidos nas reações.

Dois caminhos paralelos para a conversão de metano sobre Li/Ce/MgO são possíveis: um para a formação de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e outro para a formação de CO<sub>x</sub>. Os sítios ativos envolvidos na reação do metano para a formação de etano possuem uma menor atividade que os sítios ativos envolvidos para a formação de CO<sub>x</sub>. Também, os óxidos de carbono podem ser formados na superfície, com o oxigênio da rede participando da reação. Um possível mecanismo é que os radicais metila desorvem e se acoplam na

fase gasosa para a formação de  $C_2H_6$  ou reagem com o oxigênio da superfície para a formação de  $CO_x$  (MALLENS *et al.*, 1996).

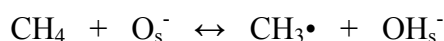
De acordo com LUNSFORD (1990), os centros do tipo  $[Li^+O^-]$  são responsáveis pela formação do radical metila em temperaturas menores que  $720^\circ C$ . Porém, para temperaturas maiores, óxidos de metais alcalinos ou peróxidos também podem estar envolvidos na ativação do metano.

Sabe-se que o  $Li^+$ , com raio iônico semelhante ao  $Mg^{2+}$ , pode substituir o magnésio da rede  $MgO$ , formando sítios do tipo  $[Li^+O^-]$ . Contudo, para se formar uma solução no estado sólido, além da semelhança dos raios iônicos é necessário que ocorra o mesmo tipo de coordenação e que haja compensação de cargas, o que provoca a formação de defeitos na rede de natureza instável, como no caso do  $[Li^+O^-]$ , que só existe nas condições de reação a altas temperaturas. Segundo LUNSFORD (1990),  $Li^+/MgO$  e  $Na^+/CaO$  são bons catalisadores porque seus respectivos raios iônicos são aproximadamente equivalentes. Já o catalisador  $Na^+/MgO$  seria um catalisador ruim para temperaturas menores que  $700^\circ C$  porque  $Na^+$  é muito grande para a incorporação ao  $MgO$ , dificultando a substituição do magnésio da rede pelo íon sódio.

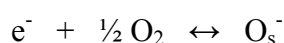
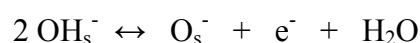
O catalisador  $Na^+/MgO$  se torna ativo e seletivo a  $750^\circ C$ , embora nenhum centro  $[Na^+O^-]$  esteja presente no catalisador. Neste caso, deve estar atuando um outro sítio ativo, provavelmente do tipo peróxido de sódio,  $Na_2O_2$ , onde o  $MgO$  estaria funcionando apenas como suporte (LUNSFORD, 1990).

Considerando os dois tipos de sítios ativos para a reação de acoplamento oxidativo do metano, espécies  $O^-$  e espécies peróxidos  $O_2^{2-}$ , pode-se observar o seguinte mecanismo para a reação:

Os sítios ativos do tipo  $O^-$  reagem com o metano pela abstração do átomo de hidrogênio, formando radicais  $CH_3\bullet$ :



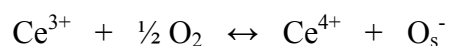
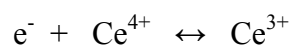
Em seguida a superfície é desidroxilada e reage com o oxigênio gasoso (dissociação da ligação O-O) para regenerar o sitio ativo  $\text{O}_s^-$ :



Esta última reação seria a etapa limitante para a taxa de reação.

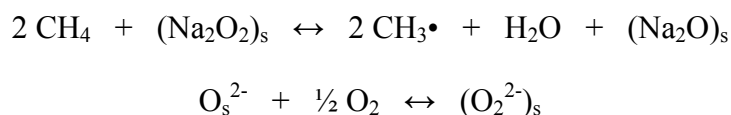
Vários autores mostraram que a adição de cério ao sistema Li/MgO leva a um aumento da atividade. Este comportamento sugere que o cério poderia estar atuando como promotor na regeneração dos sítios aumentando a atividade catalítica.

Supondo que sítios ativos  $[\text{Li}^+\text{O}^-]$  atuem nesse sistema, o cério estaria acelerando a etapa limitante do mecanismo descrito acima pelo transporte de cargas, num mecanismo semelhante ao proposto por Bartsch, onde a reação de regeneração do sítio seria substituída por (PACHECO FILHO *et al.*, 2000):

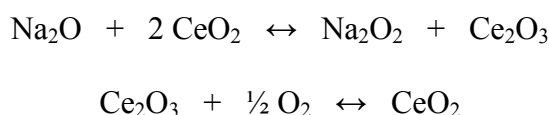


No caso de sítios ativos peróxidos estarem atuando, a ativação do metano poderia ocorrer segundo o mecanismo de GAFNNEY:

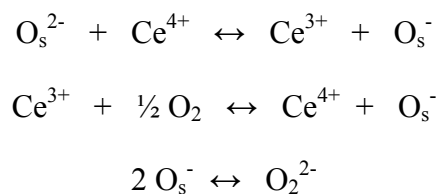




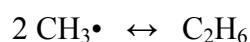
E supondo que a regeneração do peróxido seja a etapa limitante, o cério poderia acelerar esta etapa pela transferência de cargas, no seguinte processo redox:



Estas equações podem também ser escritas da seguinte forma (PACHECO FILHO *et al.*, 2000):



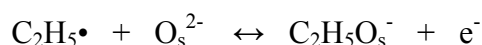
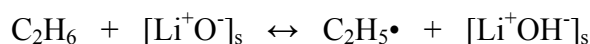
Uma outra característica importante para esta reação é que o etano é produzido pelo acoplamento de dois radicais metila em fase gasosa:



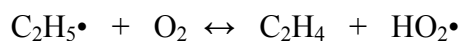
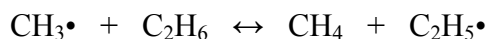
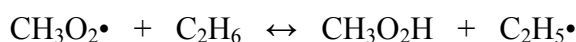
Esta equação mostra que um maior número de sítios ativos disponíveis e uma maior conversão do metano a altas temperaturas, produzindo mais radicais metila, favorecem a formação de compostos C<sub>2</sub>. Portanto, o equilíbrio da reação entre o CH<sub>3</sub>• e o O<sub>2</sub> é muito importante na determinação da seletividade para esta reação. Em

temperaturas mais altas, a relação  $C_2H_4/C_2H_6$  aumenta, comprovando que o etano é um produto primário do acoplamento oxidativo do metano, com posterior transformação a eteno. Esta transformação pode ser feita de duas maneiras (PACHECO FILHO, 1995):

Por reações na superfície:



Ou por reações em fase gasosa:



Pode-se observar, portanto, que diferentes sítios ativos estão atuando nos catalisadores estudados. No caso do catalisador Li/Ce/MgO é provável que estejam atuando os sítios do tipo  $[Li^+O^-]$ , e também o sítio peróxido para temperaturas mais elevadas. Já no caso do catalisador Na/Ce/MgO, sítios do tipo peróxido,  $Na_2O_2$ .

Apesar desses diferentes sítios não exercerem grande influência para a ativação do metano, já que os dois catalisadores apresentam conversões muito próximas nas duas temperaturas, esses diferentes sítios ativos podem estar influenciando na seletividade em  $C_2$  e rendimento em  $C_2$  observados nos dois catalisadores. Provavelmente, a conversão de etano a eteno no caso do catalisador Li/Ce/MgO ocorre via superfície do

catalisador, ao contrário do catalisador Na/Ce/MgO. Assim, nesse catalisador, a ocorrência de reações de oxidação se tornam mais expressivas, levando a uma maior formação de CO<sub>x</sub>.

## VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### VI.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados os catalisadores Li/Ce/MgO e Na/Ce/MgO para a reação de acoplamento oxidativo do metano.

A partir dos resultados mostrados e discutidos neste trabalho, as principais conclusões são:

- O método de preparação resultou em catalisadores com uma área superficial baixa, além da composição química real apresentada diferente da teórica;
- Pelas análises químicas de absorção atômica e fluorescência de raios-X pode-se observar a presença dos óxidos de magnésio, cério e lítio no catalisador Li/Ce/MgO e dos óxidos de magnésio, cério e sódio no catalisador Na/Ce/MgO;
- Através do DRX mostrou-se que os catalisadores eram óxidos isolados, observando-se a formação de picos finos de MgO, além da presença de picos em menor intensidade de CeO<sub>2</sub>, mostrando que não houve a formação de óxidos mistos a temperatura ambiente;
- As análises de ATG e ATD dos catalisadores, juntamente com as análises dos sais precursores, mostraram que os catalisadores apresentaram um perfil de decomposição semelhante ao perfil de decomposição do sal de magnésio utilizado, além da presença de picos de decomposição do sal de cério utilizado. Esse resultado comprova os resultados do DRX, da formação de óxidos isolados;

- Os resultados de DRS mostraram a presença dos óxidos de cério e lítio no catalisador Li/Ce/MgO e de óxido de cério e sódio no catalisador Na/Ce/MgO. Os dois catalisadores apresentaram deslocamento das bandas de absorção;
- Os resultados de TPSR mostraram uma grande semelhança com o resultado da análise termodinâmica da reação;
- Também pelas análises de TPSR pode-se observar uma atividade dos catalisadores para a geração de hidrogênio, além da formação de eteno e etano em temperaturas mais baixas que a prevista pela termodinâmica;
- Tanto Li/Ce/MgO quanto Na/Ce/MgO se mostraram como bons catalisadores para a reação de acoplamento oxidativo do metano. Os testes catalíticos mostraram um bom rendimento em C<sub>2</sub> para ambos, além de uma razão eteno/etano maior que 1;
- O catalisador Li/Ce/MgO apresentou uma maior percentagem em C<sub>2</sub> e um rendimento em C<sub>2</sub> um pouco superior ao apresentado pelo catalisador Na/Ce/MgO, devido provavelmente ao tipo de sítio ativo envolvido em cada catalisador durante a reação.

## **VI.2 SUGESTÃO**

Como sugestões para futuros trabalhos:

- Análise dos testes catalíticos utilizando como catalisadores MgO e Ce/MgO para avaliar a influência da adição de lítio e de sódio;

- Análise de DRX “in-situ” para tentar comprovar os sítios ativos envolvidos na reação, já que só há a formação do óxido misto nas condições da reação em temperatura elevada, não podendo então ser mostrado pela análise de DRX, onde somente foi detectada a presença de óxidos isolados;
- Devido à pequena quantidade do óxido de lítio presente no catalisador, talvez a técnica de DRX “in-situ” não seja suficiente para a detecção desses sítios ativos. Portanto, uma alternativa seria fazer uma análise de XPS “in-situ”, onde se analisaria a superfície do catalisador, e, portanto se detectaria a presença do óxido misto formado;
- Estudar também a reação utilizando moléculas sondas, tentando assim também provar o mecanismo de reação proposto;
- Estudo mais aprofundado da capacidade desses catalisadores para a geração de H<sub>2</sub>, medindo inclusive a formação do mesmo nos testes catalíticos.

## VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S. K.; MIGONE, R. A.; MARCELIN, G., 1990a, “Oxidative coupling of methane. I. Behavior and characteristics of Pb-Mg-O Catalysts”, *Journal of Catalysis* v.121, pp. 110-121.

AGARWAL, S. K.; MIGONE, R. A.; MARCELIN, G., 1990b, “Oxidative coupling of methane. II. Formation of active sites by lead and tin oxides on MgO”, *Journal of Catalysis* v.123, pp. 228-235.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, Boletim Mensal do Gás Natural, Maio / 2006, <http://www.anp.gov.br/doc/gas/2006/boletimgas200605.pdf>

AMIN, N. A. S.; PHENG, S. E., 2006, “Influence of process variables and optimization of ethylene yield in oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst”, *Chemical Engineering Journal* v.116, pp. 187–195.

ANDERSON, J. R.; TSAI, P., 1985, “Oxidation of Methane over H-ZSM5 and other Catalysts”, *Applied Catalysis* v.19, pp. 141-152.

BARTSCH, S.; FALKOWSKI, J.; HOFMANN, H., 1989, “Catalyst Development for Oxidative Methane Coupling”, *Catalysis Today* v.4, pp. 421-431.

BENSALEM, A.; BOZON-VERDURAS, F.; DELAMAR, M. *et al.*, 1995, “Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria”, *Applied Catalysis A: General* v.121, pp. 81-93.

BP, 2006, Statistical Review of World Energy, <http://www.bp.com/statisticalreview>.

- CHOUHARY, V.,R.; RANE, V. H.; CHAUDHARI, S. T., 1997, “Surface properties of rare earth promoted MgO catalysts and their catalytic activity/selectivity in oxidative coupling of methane”, *Applied Catalysis A: General* v.158, pp. 121-136.
- CONWAY, S. J.; WANG, D. J.; LUNSFORD, J. H., 1991, “Selective oxidation of methane and ethane over Li<sup>+</sup>-MgO-Cl<sup>-</sup> catalysts promoted with metal oxides”, *Applied Catalysis A: General* v.79, pp. L1-L5.
- CORONADO, J. M.; JAVIER MAIRA, A.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; CONESA, J. C. *et al.*, 2002, “EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.150, pp.213-221.
- DEDOV, A. G.; LOKTEV, A. S.; MOISEEV, I. I *et al.*, 2003, “Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides. Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures”, *Applied Catalysis A: General* v.245, pp. 209–220.
- DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M. *et al.*, 2002, “Characterization of ceria-coated alumina carrier” *Applied Catalysis A: General* v.234, pp. 271-282.
- ERARSLANOGLU, Y.; ONAL, I.; DOGU, T.; SENKAN, S., 1996, “Oxidative coupling of methane. The effect of strontium and sodium dopants on catalytic performance of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a p-type semiconductor material” *Applied Catalysis A: General* v.145, pp. 75-84.
- FILOTTI, L.; BENSALÉM, A.; BOZON-VERDURAZ, F. *et al.*, 1997, "A comparative study of partial reduction of ceria via laser ablation in air and soft chemical route” *Applied Surface Science* v.109/110, pp. 249–252.



- HE, Y.; YANG, B.; CHENG, G., 2004, “On the oxidative coupling of methane with carbon dioxide over CeO<sub>2</sub>/ZnO nanocatalysts”, *Catalysis Today* v.98, pp. 595–600.
- ISTADI; AMIN, N. A. S., 2006a, “Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO<sub>2</sub>-based catalyst for CO<sub>2</sub> OCM to C<sub>2</sub> hydrocarbons”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.259, pp. 61–66.
- ISTADI; AMIN, N. A. S., 2006b, “Optimization of process parameters and catalyst compositions in carbon dioxide oxidative coupling of methane over CaO–MnO/CeO<sub>2</sub> catalyst using response surface methodology”, *Fuel Processing Technology* v.87, pp. 449 – 459.
- Jl, S.; XIAO, T.; LI, S. *et al.*, 2003, “Surface WO<sub>4</sub> tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over M–W–Mn/SiO<sub>2</sub> catalysts”, *Journal of Catalysis* v.220, pp. 47–56.
- JOHNSON, M. A.; STEFANOVICH, E. V.; TRUONG, T. N., 1997, “An ab Initio Study on the Oxidative Coupling of Methane over a Lithium-Doped MgO Catalyst: Surface Defects and Mechanism”, *Journal of Physic Chemistry B* v.101, pp. 3196-3201.
- KAO, Y. K.; LEI, L.; LIN, Y. S., 2003, “Optimum operation of oxidative coupling of methane in porous ceramic membrane reactors”, *Catalysis Today* v.82, pp. 255–273.
- KELLER, G. E.; BHASIN, M. M., 1982, “Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane. I. Determination of Active Catalysts” *Journal of Catalysis* v.73, pp. 9-19.

- KIATKITTIPONG, W.; TAGAWA, T.; GOTO, S. *et al.*, 2005, “Comparative study of oxidative coupling of methane modeling in various types of reactor” *Chemical Engineering Journal* v.115, pp. 63-71.
- KONG, J. I.; JUNG, J. S.; CHOI J. G. *et al.*, 2000, “Catalytic activity of LiSbTe<sub>2</sub> for oxidative coupling of methane” *Applied Catalysis A: General* v.204, pp. 241–250.
- KUS, S.; OTREMBA, M.; TANIEWSKI, M., 2003, “The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” *Fuel* v.82, pp. 1331–1338.
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S., 2005, “Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria” *Applied Catalysis B: Environmental* v.60, pp.107-116.
- LEE, S. H.; JUNG, J. S.; JOO, J. U., 2002, “Catalytic behavior of O<sub>2</sub>-pretreated Ni<sub>3</sub>(SbTe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> catalyst in oxidative coupling of methane”, *Applied Catalysis A: General* v.237, pp. 91–101.
- LU, Y.; DIXON, A. G.; MOSER, W. R. *et al.*, 2000, “Oxygen-permeable dense membrane reactor for the oxidative coupling of methane”, *Journal of Membrane Science* v.170, pp. 27–34.
- LUNSFORD, J. H., 1990, “The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons”, *Catalysis Today* v.6, pp. 235-259.
- LUNSFORD, J. H., 2000, “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century”, *Catalysis Today* v.63, pp. 165-174.

- MACHOCKI, A.; DENIS, A., 2002, “Simultaneous oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane on the Na<sup>+</sup>/CaO catalyst” *Chemical Engineering Journal* v.90, pp. 165–172.
- MALEKZADEH, A.; KHODADADI, A.; ABEDINI, M. *et al.*, 2001, “Correlation of electrical properties and performance of OCM MO<sub>x</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts”, *Catalysis Communications* v.2, pp. 241-247.
- MALLENS, E. P. J.; HOEBINK, J. H. B. J.; MARIN, G. B., 1996, “An Investigation of the Oxygen Pathways in the Oxidative Coupling of Methane over MgO-Based Catalysts” *Journal of Catalysis* v.160, pp. 222–234.
- MARTIN, G. A.; BATES, A.; DUCARME, V. *et al.*, 1989, “Oxidative Conversion of Methane and C<sub>2</sub> Hydrocarbons on Oxides: Homogeneous versus Heterogeneous Processes”, *Applied Catalysis* v. 47, p.287-297.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; SALAMANCA, L. N.; *et al.*, 2000, “Structural and Redox Properties of Ceria in Alumina-Supported Ceria Catalyst Supports”, *Journal of Physical Chemistry B* v.104, pp. 4038-4046.
- NAGAOKA, K.; KARASUDA, T.; AIKA, K., 1999, “The Effect of SnO<sub>2</sub> Addition to Li/MgO Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane”, *Journal of Catalysis* v. 181, pp. 160–164.
- OIL & GAS JOURNAL, 2005, “Worldwide Look at Reserves and Production” *PennWell Corporation*, v.103, nº 47, December 19.

- OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E. *et al.*, 1998, “Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide” *Journal Of Catalysis* v.175, pp. 152-160.
- PACHECO FILHO, J. G. A., 1995, *Acoplamento oxidativo do metano sobre catalisador Ce/Na/CaO*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PACHECO FILHO, J. G. A.; EON, J. G.; SCHMAL, M., 2000, “Oxidative coupling of methane on Ce/Na/CaO catalysts”, *Catalysis Letters* v.68, pp. 197-202.
- ROSS, J. R. H.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S. *et al.*, 1996, “The catalytic conversion of natural gas to useful products”, *Catalysis Today* v.30, pp. 193-199.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., 2002, “Syngas in perspective” *Catalysis Today* v.71, pp. 243–247.
- SHI, C.; HATANO, M.; LUNSFORD J. H., 1992, “A kinetic model for the oxidative coupling of methane over Li<sup>+</sup>/MgO catalysts”, *Catalysis Today* v.13, pp. 191-199.
- SPINICCI, R.; MARINI, P.; DE ROSSI, S. *et al.*, 2001, “Oxidative coupling of methane on LaAlO<sub>3</sub> perovskites partially substituted with alkali or alkali-earth ions”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.176, pp. 253-265.
- SU, Y. S.; YING J. Y.; GREEN JR W. H., 2003, “Upper bound on the yield for oxidative coupling of methane”, *Journal of Catalysis* v.218, pp. 321–333.
- TAKENAKA, S.; KABURAGI, T.; YAMANAKA, I. *et al.*, 2001, “Oxidative coupling of methane over Li<sup>+</sup>-added Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from Y(OH)<sub>3</sub>”, *Catalysis Today* v.71, pp. 31–36.

- TAN, X.; LI, K., 2006, “Oxidative Coupling of Methane in a Perovskite Hollow-Fiber Membrane Reactor” *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.45, pp. 142-149.
- TYE, C. T.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S., 2002, “Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  catalyst”, *Chemical Engineering Journal* v.87, pp. 49–59.
- WANG, H.; CONG, Y.; YANG, W., 2005, “Oxidative coupling of methane in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-8}$  tubular membrane reactors”, *Catalysis Today* v.104, pp. 160–167.
- WANG, J.; CHOU, L.; ZHANG, B. *et al.*, 2006a, “Low-temperature selective oxidation of methane to ethane and ethylene over  $\text{BaCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by urea combustion method”, *Catalysis Communications* v.7, pp. 59-63.
- WANG, J.; CHOU, L.; ZHANG B. *et al.*, 2006b, “Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$  catalysts prepared by different methods” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.245, pp. 272-277.
- WU, M. C.; TRUONG, C. M.; COULTER, K. *et al.*, 1993, “Investigations of active sites for methane activation in the oxidative coupling reaction over pure and Li-promoted  $\text{MgO}$  catalysts”, *Journal of Catalysis* v.140, pp. 344-352.
- ZENG, Y.; LIN, Y. S., 2000, “Oxygen Permeation and Oxidative Coupling of Methane in Yttria Doped Bismuth Oxide Membrane Reactor”, *Journal of Catalysis* v.193, pp.58–64.

ZENG, Y.; AKIN, F. T.; LIN, Y. S., 2001, “Oxidative coupling of methane on fluorite-structured samarium–yttrium–bismuth oxide” *Applied Catalysis A: General* v.213, pp. 33–45.

ZHU, J.; ZHANG, D.; KING, K. D.; 2001, “Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses”, *Fuel* v.80, pp. 899-905.

ZHU, T.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., 2001, “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni–CeO<sub>2</sub>” *Applied Catalysis A: General* v.208, pp. 403-417.