



COPPE/UFRJ

ESTUDO CINÉTICO-MECANÍSTICO COM MOLÉCULAS MARCADAS (ISÓTOPOS)
DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO.

Radha Liliane Pinto Gonçalves

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

Príamo Albuquerque Melo
Junior

Rio de Janeiro
Setembro de 2010

ESTUDO CINÉTICO-MECANÍSTICO COM MOLÉCULAS MARCADAS (ISÓTOPOS)
DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO.

Radha Liliane Pinto Gonçalves

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.

Prof. José Maria Correa Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2010

Gonçalves, Radha Liliane Pinto

Estudo Cinético-Mecanístico com Moléculas Marcadas (isótopos) do Acoplamento Oxidativo do Metano/ Radha Liliane Pinto Gonçalves. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVII, 194 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Príamo Albuquerque Melo Junior

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 148-158.

1. Acoplamento oxidativo do metano 2. Moléculas marcadas 3. Catalisador Li/Ce/MgO I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais **Geraldo e Nília**, à “boadrasta” **Glória**, aos meus irmãos **Ramon, Francisco, Ingrid e Walquiria**, à minha avó **Therezinha** e ao meu noivo **Diogo**.*

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar e acima de tudo!

Aos meus pais Geraldo e Nilia e à minha família que sempre me apóiam em todos os momentos e que são à base da minha vida, a minha maior torcida.

Ao meu amado noivo, Diogo, que compreendeu e participou das situações de maior desafio, me dando seu apoio, incentivo e sua atenção.

Aos meus amigos, que complementam a minha família, pelos laços de amor que nos une. Que até mesmo nos momentos mais conturbados sempre se fazem presentes. Em especial Claudia, Aline e Fernanda.

Aos meus queridos orientadores e amigos Schmal e Príamo que dedicaram seus preciosos tempos a ensinar-me e instruir-me na confecção deste trabalho. Muito obrigada por todo apoio, atenção e pela confiança em mim depositada.

Ao Macarrão (em especial), ao Antônio, à Dora, ao Air e ao Célio por todo o auxílio durante as diversas etapas em que se constituíram essa tese. Pelos momentos alegres e de descontração que tornaram o trabalho mais prazeroso e agradável.

Ao corpo técnico do I-2000 que possibilitou a realização e aprendizagem das técnicas aplicadas neste trabalho, com agradecimentos especiais ao Anacleto e ao Carlos André.

Aos amigos formados durante esses anos no Nucat, em especial, Leandro, Carlos, Fábio, Robert e Adit.

Leandro, muito obrigada pelo seu apoio! Pelos diversos dias de ajuda até tarde da noite, pelos problemas solucionados inclusive por meio de telefone, pela companhia e por todas as horas de bate-papo e risadas que fortaleceram a nossa amizade.

A todo o corpo docente da COPPE pelos conhecimentos transmitidos.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos.

A todos que de alguma forma tornaram este trabalho possível.

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

ESTUDO CINÉTICO-MECANÍSTICO COM MOLÉCULAS MARCADAS (ISÓTOPOS)
DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO.

Radha Liliane Pinto Gonçalves

Setembro/2010

Orientadores: Martin Schmal

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

Com o foco na valorização do gás natural, sendo o metano seu principal constituinte, a reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM), gerando, em uma única etapa, etano e eteno como principais produtos, tem sido amplamente investigada. Nesse trabalho o catalisador Li/Ce/MgO foi estudado através de diversas técnicas de análise estrutural (BET, absorção atômica, DRS, DRX, TPSR, TPD e TPO) com o intuito de determinar os principais efeitos de superfície na reação e os atributos inseridos com a introdução do CeO₂ como promotor. Foi determinado o mecanismo reacional mais provável com o auxílio de moléculas marcadas (CD₄ e ¹⁸O₂) nos reagentes. Adicionalmente, foi realizado um estudo cinético baseado nas técnicas de planejamento de experimentos, onde foram investigados os efeitos das variáveis independentes da reação. Por meio de análises estatísticas, um modelo empírico foi desenvolvido, onde a formação dos produtos e o consumo dos reagentes foram relacionados com as variáveis temperatura, vazão e relação molar CH₄/O₂. Os resultados mostraram que a adição do CeO₂ conferiu melhorias estruturais e reacionais ao Li/MgO. O catalisador apresentou sítios básicos em maior número e tipo, um comportamento mais estável em condições reacionais, devido à capacidade de regeneração dos sítios ativos (também influenciada pela etapa de pré-tratamento), inibição parcial do envenenamento da superfície por coque e melhores conversões e seletividades. O mecanismo definido foi o de Eley-Rideal e a etapa determinante foi a quebra da ligação C-H que ocorre reversivelmente e/ou irreversivelmente.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

KINETIC-MECHANISM STUDY WITH TARGET MOLECULES ((ISOTOPES)
IN OXIDATIVE COUPLING OF METHANE.

Radha Liliane Pinto Gonçalves

September/2010

Advisors: Martin Schmal

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

With the natural gas valorization interesting, being the methane its main component, the oxidative coupling of methane (OCM), providing, in a single step, ethane and propane as main products, has been largely investigated. In this paper the catalyzer Li/Ce/MgO was studied through several technics of structural analysis (BET, atomic absorption, DRS, DRX, TPSR, TPD and TPO) to define the main superficial effects in the reaction and the features inserted with the introduction of CeO₂ as promoter. It was defined the more likely reaction mechanism with the use of labeled molecules (CD₄ e ¹⁸O₂) in the reagents. In addition, it was performed a kinetic study based on the technics of experiments planning, which investigated the effects of the reaction independent variables. Using statistics analysis, an empirical model was developed, where products formation and reagents consuming was related to the variables: temperature, flow and CH₄/O₂ molar ratio. The results demonstrated that the addition of CeO₂ produced structural and reaction improvements to the Li/MgO. The catalyst presented basic sites in bigger number and type, a more stable behavior in reaction conditions, due to regeneration capacity of the active sites (also affected by the pretreatment step), partial inhibition of superficial poisoning by coke and better conversion and selectivity. The mechanism defined was the Eley-Rideal and the determinant step was the break of C-H bond which happens reversibly and/or irreversibly.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução	1
1.1 Gás Natural	1
1.2 As Variáveis Econômicas	2
1.3 A Oferta Mundial de Gás	5
1.4 A Demanda Crescente por Insumos Químicos e Carburantes Limpos	6
1.5 A Questão Ambiental.....	6
1.6 A Flexibilização da Matriz Energética Mundial e o Petróleo.....	8
CAPÍTULO 2	10
2. Valorização do gás natural.....	10
2.1 Métodos Básicos de Conversão do Gás Natural	11
2.1.1 Decomposição – Térmica, Catalítica e Elétrica.....	11
2.1.2 Oxidação – Térmica ou Catalítica	11
2.1.3 Halogenação – Térmica, Catalítica ou Fotolítica.....	11
2.1.4 Nitrogenação – Térmica ou Fase Vapor	12
2.1.5 Sulfuração	12
2.1.6 Dessulfuração – Catalítica	12
2.1.7 Hidrogenação – Termo-catalítica ou Catalítica	12
2.1.8 Desidrogenação – Térmica ou Catalítica	12
2.1.9 Alquilação – Térmica ou Catalítica.....	13
2.1.10 Polimerização – Térmica ou Catalítica.....	13
2.1.11 Isomerização – Térmica ou Catalítica	13
2.1.12 Aromatização ou Ciclização – Térmica ou Catalítica	13
2.1.13 Síntese de Hidrocarbonetos	13
2.2 Aplicações na Área de Petroquímicos	14
2.2.1 Gás de Síntese.....	14
2.2.2 Misturas Hidrogênio e Monóxido de Carbono	14
2.2.3 Hidrogênio	15
2.2.4 Amônia Sintética e seus Produtos	15
2.2.5 Metanol	15
2.2.6 Eteno e Derivados Superiores	16
2.2.7 Acetileno.....	17
2.2.8 Químicos Diversos	17

CAPÍTULO 3	19
3. Objetivo de Tese	19
CAPÍTULO 4	20
4. Revisão Bibliográfica - Acoplamento Oxidativo do Metano.....	20
4.1 Ativação do Metano.....	24
4.1.1 Ativação Reversível do Metano	25
4.1.2 Ativação Irreversível do Metano	26
4.1.3 Adsorção do Metano sob as Condições do AOM.....	33
4.2 Ativação do Oxigênio.....	35
4.3 Formação de Etano.....	39
4.4 Formação de Dióxido de Carbono	40
4.5 Reações Secundárias	43
4.5.1 Identificação das Reações Secundárias e o seu Tipo.....	44
4.5.1.1 Etano a Eteno.....	44
4.5.1.2 Hidrocarbonetos C ₂ a CO _x	45
4.5.1.3 Monóxido de Carbono a Dióxido de Carbono	46
4.5.1.4 Formação de Hidrogênio	47
4.5.2 Química das Reações Secundárias.....	47
4.5.2.1 Reações em Fase Gasosa.....	48
4.5.2.2 Processo Hetero-Homogêneo em Reações Secundárias	49
4.5.2.3 Reações Catalíticas	50
4.6 Efeito das Condições Reacionais no AOM	54
5. Materiais e Métodos	59
5.1. Preparação de Catalisadores	59
5.2. Análises de Caracterização	59
5.2.1. Área Específica (isoterma de BET – Brunauer, Emmett e Teller).....	59
5.2.2. Análise Química por Absorção Atômica.....	60
5.2.3. Difração de Raios-X (DRX).....	60
5.2.4. Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)	61
5.2.5. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na região de UV-visível	62
5.2.6. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	63
5.2.7. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	65
5.2.8. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	66
5.3. Análise Reacional com Moléculas Marcadas.....	66
5.4. Teste Catalítico	67
5.5 Análise Estatística e Modelagem Cinética.....	69
5.5.1 Fundamentação Teórica.....	70
5.5.1.1 Estimção de Parâmetros.....	70

5.5.1.2 Modelos, Modelagem e Simulação	70
5.6 Análise dos Efeitos das Variáveis Independentes	75
CAPÍTULO 6	79
6. Resultados e Discussões	79
6.1. Área Específica e Análise Química por Absorção Atômica	79
6.2. Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)	84
6.3. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na região de UV-visível	87
6.4. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	89
6.5. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	99
6.6. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	104
6.7. Análise Reacional com Moléculas Marcadas	106
6.8 Teste Catalítico	113
6.8.1 Análise de desempenho catalítico	113
6.8.2 Taxa Reacional pela Lei das Potências	124
6.8.3 Reação de Decomposição Oxidativa do Etano	132
6.8.4 Efeito das Variáveis Independentes	133
6.8.5 Modelo Cinético Mecanístico	142
CAPÍTULO 7	145
7. Conclusão e Sugestões	145
Referências Bibliográficas	148
Anexo A.	159
Anexo B	193

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Valor dos Produtos Derivados de MBTU de GN. ^[1]	2
Figura 1.2: Impacto do Preço do GN no Tempo de Retorno do Investimento. ^[1]	4
Figura 4.1: Representação esquemática de alguns processos de conversão catalítica do metano. ^[3]	21
Figura 6.1: DRX dos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO.....	82
Figura 6.2: DTG e DTA do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado.....	86
Figura 6.3: Perda de Massa(%) e DTG do catalisador Li/Ce/MgO do catalisador não calcinado.....	86
Figura 6.4: DRS dos catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO e dos óxidos dos materiais precursores.	88
Figura 6.5: TPD CH ₄ do catalisador Li/Ce/MgO a) pré-tratamento com He b) pré-tratamento com 5% de O ₂ /He.....	89
Figura 6.6: TPD DE H ₂ : (a) Li/Ce/MgO e (b) Li/MgO.	90
Figura 6.7: TPD DE NH ₃ : (a) Li/Ce/MgO e (b) Li/MgO.....	91
Figura 6.8: TPD de CO ₂ : (a) Li/Ce/MgO e (b) Li/MgO.....	93
Figura 6.9: TPD DE O ₂ do Li/Ce/MgO. (—) Pré-tratamento com O ₂ e (---) Pré-tratamento com He.....	97
Figura 6.10: TPD DE O ₂ do Li/MgO. (—) Pré-tratamento com O ₂ e (---) Pré-tratamento com He.	98
Figura 6.11: TPSR do catalisador Li/Ce/MgO com CH ₄ /He. a) Pré-Tratamento com He; b) Pré-Tratamento com O ₂	100
Figura 6.12: TPSR CH ₄ :O ₂ (2:1) no catalisador Li/Ce/MgO. a) pré-tratamento com He, b) pré-tratamento com O ₂	103
Figura 6.13: 24 h de reação com CH ₄ :O ₂ (5:1), pré-tratamento com O ₂ . a) catalisador Li/Ce/MgO, b) catalisador Li/MgO.	104
Figura 6.14: TPO do catalisador Li/Ce/MgO utilizado no TPSR CH ₄ /He. a) pré-tratamento com He; b) pré-tratamento com O ₂	105
Figura 6.15: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 700°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 50 ml/min.	116
Figura 6.16: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 700°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 75 ml/min.	117
Figura 6.17: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 700°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 100 ml/min.	118

Figura 6.18: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 750°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 50 ml/min.	119
Figura 6.19: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 750°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 75 ml/min.	120
Figura 6.20: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 750°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 100 ml/min.	121
Figura 6.21: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 800°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 50 ml/min.	122
Figura 6.22: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 800°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 75 ml/min.	123
Figura 6.23: Conversão do CH ₄ , seletividade a C ₂ H ₆ e a C ₂ H ₄ e razão molar de CO ₂ /CO na temperatura de 800°C para as relações molares de reagentes iguais a CH ₄ /O ₂ = 2, CH ₄ /O ₂ = 3,5 e CH ₄ /CO ₂ = 5 e com vazão total de 100 ml/min.	124
Figura 6.24: Conversão do metano através da variação da sua concentração mantendo-se a concentração do oxigênio constante.....	125
Figura 6.25: Conversão do metano através da variação da concentração do oxigênio mantendo-se a concentração do metano constante.	126
Figura 6.26: Taxa de consumo do metano obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.	128
Figura 6.27: Taxa de consumo do oxigênio obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.	128
Figura 6.28: Taxa de formação do monóxido de carbono obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.....	129
Figura 6.29: Taxa de formação do dióxido de carbono obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.....	129
Figura 6.30: Taxa de formação do etano obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.	130
Figura 6.31: Taxa de formação do eteno obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.	130
Figura 6.32: Decomposição do etano com e sem a presença do catalisador Li/Ce/MgO.	132
Figura 6.33: Relação entre os valores da variável de saída para o O ₂ obtido pelo modelo e pelos experimentos.....	137

Figura 6.34: Relação entre os valores da variável de saída para o CH ₄ obtido pelo modelo e pelos experimentos.....	137
Figura 6.35: Relação entre os valores da variável de saída para o CO obtido pelo modelo e pelos experimentos.....	138
Figura 6.36: Relação entre os valores da variável de saída para o CO ₂ obtido pelo modelo e pelos experimentos.....	138
Figura 6.37: Relação entre os valores da variável de saída para o C ₂ H ₆ obtido pelo modelo e pelos experimentos.....	139
Figura 6.38: Relação entre os valores da variável de saída para o C ₂ H ₄ obtido pelo modelo e pelos experimentos.....	139

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Características Econômicas dos Investimentos na conversão de gás natural.....	3
Tabela 2.1: Produtos Químicos Derivados do Metano	18
Tabela 6.1: Tamanho dos cristalitos das fases dos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO.	83
Tabela 6.2: Quantidade de CO ₂ desorvido por tipo de sitio nos catalisadores.	94
Tabela 6.4: Quantidade de O ₂ e CO ₂ liberada nas superfícies dos catalisadores após pré-tratamento com He.	99
Tabela 6.5: Quantidade em μmol/g dos produtos analisados na reação de decomposição de CH ₄ para o Li/Ce/MgO pré-tratado com O ₂ e He.....	101
Tabela 6.6: Quantidade de CO ₂ formada na análise de TPO do catalisador Li/Ce/MgO.	106
Tabela 6.7: Fragmentos de massa atômica dos produtos investigados.....	107
Tabela 6.8: Fragmentos de massa de CO ₂ investigados.....	110
Tabela 6.9: Variáveis analisadas no planejamento experimental.....	113
Tabela 6.10: Experimentos realizados e suas respectivas condições de variáveis....	114
Tabela 6.11: Ordem das reações para o modelo cinético homogêneo e as constantes cinéticas.....	126
Tabela 6.12: Conversão do etano, seletividade a metano e a eteno e razão molar CO/CO ₂ para a reação conduzida catalisador e em branco.	133
Tabela 6.13: Valores dos parâmetros estimados e da função objetivo para cada variável de saída.....	135
Tabela 6.14: valores dos erros experimentais, valores de F calculado entre os erros experimentais e os erros de predição do modelo e valores de correlação calculados entre o modelo e o experimento.....	136
Tabela A.1: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 50 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =2.	159
Tabela A.2: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 50 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5.	160
Tabela A.3: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 50 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =5.	161
Tabela A.4: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a	

etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $700^\circ C$, vazão 75 ml/min e relação $CH_4/O_2=2$.	162
Tabela A.5: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $700^\circ C$, vazão 75 ml/min e relação $CH_4/O_2=3,5$.	163
Tabela A.6: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $700^\circ C$, vazão 75 ml/min e relação $CH_4/O_2=5$.	164
Tabela A.7: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $700^\circ C$, vazão 100 ml/min e relação $CH_4/O_2=2$.	165
Tabela A.8: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $700^\circ C$, vazão 100 ml/min e relação $CH_4/O_2=3,5$.	166
Tabela A.9: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $700^\circ C$, vazão 100 ml/min e relação $CH_4/O_2=5$.	167
Tabela A.10: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=2$.	168
Tabela A.11: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=2,5$.	169
Tabela A.12: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=3,33$.	170
Tabela A.13: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=3,5$.	171
Tabela A.14: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=4$.	172
Tabela A.15: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=4,5$.	173
Tabela A.16: Resultados das frações molares, de conversão do CH_4 , seletividade a etano e eteno, relação molar C_2H_4/C_2H_6 e razão molar CO_2/CO da reação de AOM, na temperatura de $750^\circ C$, vazão 50 ml/min e relação $CH_4/O_2=5$.	174

Tabela A.17: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =2.	175
Tabela A.18: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5.	176
Tabela A.19: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5, primeira repetição do ponto central.	177
Tabela A.20: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5, segunda repetição do ponto central.	178
Tabela A.21: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5, terceira repetição do ponto central.	179
Tabela A.22: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =5.	180
Tabela A.23: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 100 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =2.	181
Tabela A.24: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 100 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5.	182
Tabela A.25: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 100 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =5.	183
Tabela A.26: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 50 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =2.	184
Tabela A.27: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 50 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5.	185
Tabela A.28: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na	

temperatura de 800°C, vazão 50 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =5.	186
Tabela A.29: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =2.	187
Tabela A.30: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5.	188
Tabela A.31: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 75 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =5.	189
Tabela A.32: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 100 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =2.	190
Tabela A.33: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 100 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =3,5.	191
Tabela A.34: Resultados das frações molares, de conversão do CH ₄ , seletividade a etano e eteno, relação molar C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ e razão molar CO ₂ /CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 100 ml/min e relação CH ₄ /O ₂ =5.	192
Tabela B.1: Fração molar dos produtos formados e dos reagentes não consumidos calculados pelo modelo empírico.	193
Tabela B.2: Fração molar dos produtos formados e dos reagentes não consumidos calculados pelos resultados experimentais.	194

CAPÍTULO 1

1. Introdução

A introdução sobre o gás natural aborda temas a respeito de suas características químicas, aspectos econômicos e energéticos, oferta e demanda, questões ambientais, e a sua valorização comercial, estão compreendidos nos capítulos 1 e 2 deste trabalho.

1.1 Gás Natural

Ao analisarmos o gás natural com foco em sua característica de estado físico, ou seja, uma mistura de gases pode ser verificado que suas propriedades são similares às de dezenas de outros gases da natureza e às de milhares de outras misturas gasosas antropogênicas, e concluímos que, se por um lado este fato o coloca no conjunto do tradicional e das técnicas convencionais, por outro demonstra que ele não apresenta nenhuma característica extraordinária além de particular leveza devido à sua densidade inferior à do ar.^[1]

Como combustível o gás natural começa a apresentar algumas características relevantes que o diferenciam, seja por permitir variados e inovadores processos tecnológicos de atendimento direto ao uso final ou por realizar este atendimento com baixíssimas restrições ambientais.^[2] Entretanto, dependendo das características próprias de cada uso final, tecnologia de aplicação, local e país, muitos outros combustíveis podem realizar o atendimento energético e competir em condições de igualdade.^[1]

Ao se passar à perspectiva do gás natural como produto, as possibilidades de sua valorização econômica se ampliam e a perspectiva comercial define as melhores oportunidades de negócio e os nichos específicos de valorização. O gás natural é um produto fácil de entregar através de tubulação, reservatórios pressurizados ou na forma de gás natural liquefeito e seu valor comercial é diretamente proporcional ao grau de desenvolvimento tecnológico do uso final e ao valor agregado associado às suas características como produto. Entretanto, esta consideração não alcança o limite

superior de sua valorização nem justifica a importância estratégica que lhe é atribuída para este século (XXI).^[1]

É como matéria prima que o gás natural encontra o seu potencial máximo de valorização.^[3] Aparentemente, este máximo se apresenta como consequência de sua aplicação como redutor siderúrgico, sua conversão em combustíveis líquidos ou em produtos tradicionalmente derivados da petroquímica que são, respectivamente, de usos mais nobres que o uso energético direto e resultam em produtos de elevado valor agregado que dispõem de bons mercados consumidores, como pode ser visto na Figura 1.1.

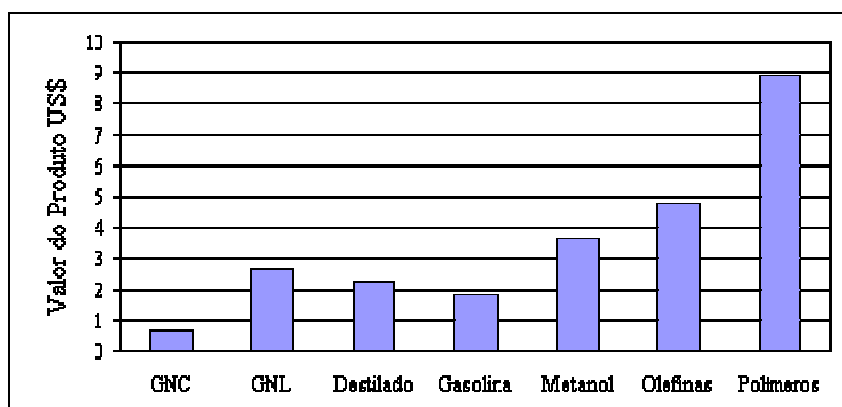


Figura 1. 1: Valor dos Produtos Derivados de MBTU de GN.^[1]

Entretanto, esta valorização não é justificada simplesmente pelo valor do produto final obtido a partir da matéria prima gás natural. Os fatores preponderantes nesta valorização são a coincidência verificada entre as características econômicas deste negócio e as procuras do capital financeiro disponível no mundo, a elevada oferta mundial de gás natural prevista para os anos próximos, o crescimento da demanda de insumos químicos no mercado e a variável ambiental.^{[1][4]}

1.2 As Variáveis Econômicas

Hoje enormes volumes de capital estão disponíveis no mercado financeiro mundial à procura de projetos de investimento e no futuro próximo estes volumes tendem a ser tornar extraordinariamente maiores devido à redução das despesas em infra-estrutura mundial e armamento bélico.

Embora disponível o capital, os grandes grupos financeiros internacionais que o administram não financiam qualquer projeto, sendo critérios fundamentais de sua decisão, por ordem de relevância:

- Volume Financeiro do Negócio: a massa de capital deve ser significativa se comparada aos volumes disponíveis. Pequenos projetos, em termos de volume financeiro, mesmo que com elevada rentabilidade não despertam interesse;
- Rentabilidade: naturalmente a taxa interna de retorno do investimento se apresenta como o mais importante critério após a adequação do volume;
- Tempo de Retorno: a preferência por projetos que retornem o investimento realizado com maior rapidez é natural;
- Riscos: a aversão aos riscos ambientais, políticos e econômicos;

As unidades de conversão do gás natural em combustíveis líquidos e petroquímicos intermediários e finais apresentam características de investimentos convergentes a estes critérios, como pode ser visto na Tabela 1.1 a seguir. Nela verificamos a comparação econômica entre processos de liquefação de gás natural (GNL), conversão em combustíveis líquidos (GTL – “*Gas to Liquid*”), conversão em petroquímicos intermediários (GTO – “*Gas to Olefins*”) e conversão em polímeros (GTP – “*Gas to Polymers*”).^[4]

Tabela 1.1: Características Econômicas dos Investimentos na conversão de gás natural.

	GNL	GTL	GTO	GTP
Investimento (10⁶ US\$)	2.800	1.500	1.100	1.560
Consumo de Gás (10⁹ m³/ano)	6,5	5,0	2,0	2,0
Fluxo de Caixa (10⁶ US\$/ano)	356	194	217	444
Pay Back (Retorno - anos)	7,9	7,7	5,1	3,5

Notas : Preço do GN 0,75 US\$/MBTU^[1]
Custos de capital não incluídos

Verificamos também, na Figura 1.2, que a sensibilidade do tempo de retorno dos investimentos na produção dos gasoquímicos com relação ao preço do gás natural é reduzida, aumentando ainda mais a atratividade econômica.

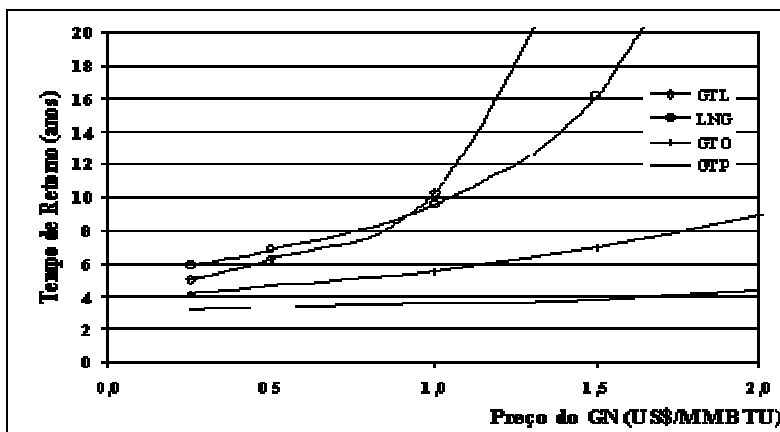


Figura 1.2: Impacto do Preço do GN no Tempo de Retorno do Investimento.^[1]

De maneira geral os processos de conversão de gás natural alcançaram avanços tecnológicos recentes que reduziram significativamente os custos de produção e elevaram a economicidade dos projetos. Os principais avanços ocorreram na liquefação de gás (GNL), produção de amônia, uréia e metanol, produção de combustíveis líquidos (GTL – *Gas to Liquid*), olefinas (GTO – *Gas to Olefins*) e polímeros (GTP – *Gas to Polymers*).

O gás natural pode ser convertido em amônia ou metanol via gás de síntese e o metanol, pode então, ser usado para produção de produtos petroquímicos como olefinas. O gás de síntese pode ser utilizado em um reator Fischer-Tropsch para produzir óleo sintético e outros produtos químicos e, como observado, os produtores de gás natural estão submetidos pelas forças econômicas a considerar a conversão em olefinas leves e polímeros.^[4]

O mercado de metanol e amônia está saturado e a transformação em GNL é limitada pelos mercados. Muitas empresas já desenvolveram os processos GTL para a produção de combustíveis como gasolina, óleo diesel, querosene e gasóleo. Estas tecnologias produzem um amplo espectro de produtos que podem ser usados ou vendidos a preços razoáveis, que permitem retorno do investimento e que já respondem ao *Clean Air Act* de 1990.

As tecnologias comercialmente mais avançadas são de conversão indireta e os principais processos são: SASOL, MTG (*Mobil*), SMDS (*Shell*), AGC (*Exxon*), GMD (*Stalol*), MTO (*Mobil*) e *Syntholeum*.

1.3 A Oferta Mundial de Gás

É crescente a oferta mundial de gás natural, em 2009, as reservas provadas mundiais de gás natural somaram 187,5 trilhões m³, registrando um crescimento de 1,2% em comparação com os valores do ano anterior.^[5] Atualmente 108 Gm³ são queimados em *flares* por ano. Deve-se esperar um aproveitamento melhor do gás e a conversão direta no campo. Os produtores de gás natural encontram-se face a face com o problema de desenvolvimento de campos de produção distantes dos mercados consumidores de combustíveis.

O gás natural é tradicionalmente visto como uma fonte de combustível fóssil abundante e limpa para a geração de energia térmica e elétrica. Atualmente 90% do seu consumo global se destina ao uso como combustível ou energético e apenas 10% à produção de amônia ou metanol cujos mercados têm tamanho limitado e consumiriam apenas uma fração de todo gás natural disponível.^[1]

O uso direto como combustível ou para geração de energia elétrica exige uma infra-estrutura local de distribuição até o consumidor final, seja em redes de gasodutos ou do transporte e revaporização de GNL.

A movimentação de gás natural por longas distâncias através de gasodutos de alta pressão ou na forma de GNL é consideravelmente cara e as margens de lucro do gás natural oriundo destes campos remotos é erodida por estes elevados custos de transporte.^[1]

Os processos de conversão do gás natural o transformam em commodities químicos e combustíveis facilmente transportáveis em tanques, modificando o problema do transporte de gás em transporte de líquido e elevando o seu valor agregado. Isto remove as restrições de elevados custos de transporte e restrição de acesso aos mercados distantes, além de ser uma rota de elevação de valor agregado.^[1]

Assim, estes projetos não dependem de circunstâncias de mercado locais e podem ser baseados em pequenas reservas de gás natural. Além disso, tais projetos podem ser empregados para suplementar às taxas de produção de gás em mercados locais limitados ou para justificar um projeto de exploração onde não exista mercado próximo ou o GNL não é viável.^[1]

1.4 A Demanda Crescente por Insumos Químicos e Carburantes Limpos

O crescimento da demanda mundial de eteno e propeno está estimada em 4% a 5% ao ano no período dos próximos 5 anos enquanto a demanda por polietileno e polipropileno deve crescer no mínimo 7% a.a. no mesmo período.^[1]

As margens potenciais de lucratividade da produção de olefinas e polímeros a partir do gás natural são atrativas, as taxas de crescimento do mercado deverão ser elevadas e uma quantidade razoável de campos já se encontra em condições econômicas de iniciar a aplicação das tecnologias de conversão.^[1]

A cada ano se elevam as restrições ambientais às emissões de veículos automotores, principalmente nos grandes centros urbanos, saturados de automóveis, ônibus e caminhões. Os índices permissíveis dos compostos nos escapamentos vão diminuindo, elevando as pesquisas por alternativas e ampliando o espaço para penetração dos combustíveis limpos.^{[1][4]}

1.5 A Questão Ambiental

O gás natural já ocupa o lugar de fonte energética abundante menos nociva ao meio ambiente da atualidade.

Se for considerada a demanda cada dia maior por carburantes ambientalmente menos poluentes como a gasolina e o diesel sem enxofre, e os custos de transformação tecnológica das frotas ao GNL, hidrogênio, metanol, etanol e eletricidade e, por outro lado, as necessidades crescentes de insumos químicos para suportar o desenvolvimento da indústria mundial e as restrições ambientais aos processos tradicionais de produção, compreendem-se a importância e a potencialidade dos processos de conversão do gás em combustíveis líquidos e gasoquímicos.^{[1][3][4]}

Atualmente, e no futuro ainda mais, muitos projetos cuja viabilidade econômica é frágil, estão sendo implementados graças a internalização de custos e benefícios ambientais e sociais antes negligenciados.

Neste panorama, os processos de conversão do gás se apresentam como escolha natural, pois além de economicamente atrativos, são atividades industriais que

não requerem insumos nem geram rejeitos agressivos ao meio ambiente.

Verificamos assim que, neste século o gás natural deverá desempenhar um papel fundamental na sociedade mundial, permitindo a estruturação de uma civilização tecnológica e economicamente desenvolvida, ambiental e ecologicamente sustentável, atendendo à demanda energética industrial, comercial e residencial e à demanda de insumos da moderna indústria química e de materiais, base do progresso industrial do século XX.^[1]

A lógica da destruição do meio ambiente ou do aproveitamento sem limites dos bens naturais dos modelos de produção baseados exclusivamente na rentabilidade econômica e na otimização financeira está chegando ao seu fim. O novo paradigma se apóia na tecnologia para encontrar soluções efetivamente globais e justas para o binômio Meio Ambiente – Desenvolvimento.^[1]

Este desenvolvimento sustentável tem passagem obrigatória pela transformação da matriz energética do mundo, que será bastante árdua e exigirá, antes de mais nada, a mobilização coordenada e a conscientização dos interessados.

Cada vez mais se fortalece a percepção de que o ótimo técnico-econômico de um processo industrial é quase independente dos fatores econômicos, principalmente a longo prazo. No que diz respeito à energia, sua participação relativa em um processo otimizado é constante, dependente basicamente das tecnologias utilizadas e independente dos fatores econômicos.

Por outro lado, a participação da energia nos custos dos processos industriais não energético-intensivos é marginal e a otimização do consumo energético depende, prioritariamente, das tecnologias empregadas e não do preço da energia. Assim, as soluções industriais futuras deverão reduzir o consumo energético em 50% para os processos térmicos e em 80% para os processos de transporte de bens ou de informações.

O gás natural será uma energia mais eficiente se, e somente se, as tecnologias associadas forem divulgadas, tendo suas aplicações um papel fundamental na educação industrial futura.^{[1][4]}

O gás natural hoje, depois o metano e, no futuro, o hidrogênio, não são energias alternativas nem substitutos ao petróleo ou à eletricidade. São, na verdade, vetores de desenvolvimento de tecnologias específicas e competitivas,

ambientalmente adequadas e economicamente atrativas.^[1]

Ainda que não seja o estágio final ou definitivo, após algumas décadas de especulação sobre as fontes energéticas adequadas para o futuro, o gás natural surge como a melhor alternativa para realizar de forma ordenada e segura a transição da sociedade industrial atual para uma nova sociedade tecnológica e ecológica, baseada em insumos e processos ambiental e economicamente sustentáveis.

1.6 A Flexibilização da Matriz Energética Mundial e o Petróleo

Vários países já vêm apoiando o consumo do gás natural, em detrimento do petróleo, do carvão e da energia nuclear.

O gás natural é uma fonte abundante, com suas reservas somando da ordem de trilhões de metros cúbicos. Trata-se também de uma energia diversificada: no Oriente Médio, sua participação é de 32%; na Comunidade Européia, de 37%; e no restante do mundo atinge 31%. Além de ser uma energia barata.^[1]

Paralelamente, a produção de energia elétrica com termelétrica em ciclo combinado e a co-geração deverão provocar retração na demanda de petróleo e de energia elétrica proveniente de fontes hídrica e nuclear. Os combustíveis para os veículos automotores continuarão sendo a gasolina, o óleo diesel e o GLP, mas a conversão do gás em líquidos aparece como uma solução já economicamente competitiva. A conversão do gás é feita para a produção de amônia/uréia, metanol, gasolina, óleo diesel (GTL) e olefinas (MTO), como já mencionado anteriormente.^[4]

A lógica da procura de rentabilidade pelos produtores de gás natural conduz, imprescindivelmente, à valorização máxima do gás na fonte de produção, de modo a evitar transportar, a custo elevado, o gás somente para a queima, que tem baixo valor agregado.

A capacidade mínima de demanda de gás natural para a conversão de primeira geração (amônia-metanol) ou para a geração elétrica ou GNL é de 3 MNm³/dia, enquanto para a conversão em gasolina ou óleo diesel chega a 15 MNm³/dia.^[1]

A tecnologia de conversão do gás natural em líquidos (gasolina, óleo diesel) para veículos está totalmente dominada: o primeiro processo, Fisher-Tropsh, é

operacional desde 1920. Mas, a escala de produção tem de ser de grande monta para que se possa amortizar o capital intensivo necessário.^[1]

São os preços elevados de petróleo que, paradoxalmente, reduziram o interesse na conversão do gás natural. De fato, o preço do gás bruto acompanhou o preço do petróleo. Os produtos obtidos a partir do gás são de qualidade superior aos derivados do petróleo. Novas tecnologias, como as da *Sasol*, *Shellsmos*, *Exxon*, *Synthonleum*, são das mais avançadas. Para ser competitivo com os derivados de petróleo, os derivados do gás têm de ser produzidos, por enquanto, com um gás associado a um custo marginal. Além disso, tem que se considerar a margem, importante, relativa à comercialização e aos impostos.^[1]

Assim, qualquer aumento do preço de petróleo cru poderá levar a uma opção pelos líquidos sintéticos derivados do gás natural.

A demanda crescente de eteno necessita de fontes alternativas à nafta: o etano, o GLP, o óleo diesel e, a partir do gás natural, o metanol e olefinas. Entretanto, o fator mais importante a impulsionar a conversão do gás é a limitação do mercado de geração de energia elétrica e da queima direta: limitação de capacidade e de valor agregado, ou seja, a escala de geração termelétrica e da queima é muito baixa e somente a conversão poderá oferecer valorização e lucros significativos para os produtores de gás natural.^[1]

Fica claro que a tendência, generalizada no mundo, de proteção ao meio ambiente, deverá limitar bastante o uso de derivados de petróleo não tratados. A tendência de valorização dos derivados do gás natural provocará uma oferta alternativa, em escala cada vez maior, de energéticos limpos. Com isso, poderá haver uma retração da demanda de petróleo.^[1]

No futuro próximo, antes mesmo do fim das reservas, acontecerá com o petróleo o que aconteceu com o carvão. Esses dois energéticos fósseis serão utilizados para conter qualquer tentativa de supervalorização de preços dos derivados do gás natural.^[1]

CAPÍTULO 2

2. Valorização do gás natural

O gás natural é composto, principalmente, de metano (até 98%) e por alguns hidrocarbonetos de maior peso molecular (de C₂ a C₆) além dos diluentes N₂ e CO₂. Com o uso crescente de petróleo e um aumento concomitante de reservas de gás natural, este, como matéria prima ou insumo é utilizado em quatro conjuntos principais de processos: a alimentação direta (combustão e potência), a siderurgia, a produção de combustíveis sintéticos e a produção de gasoquímicos. O enfoque de valorização do insumo gás natural é diferenciado em cada uma destas vias principais.^{[1][3][4]}

A primeira via caracteriza o gás natural como um combustível para atendimento térmico direto residencial, comercial ou industrial, para geração de potência de acionamento em termelétricas ou processos industriais e, como carburante para o transporte, proporcionando a menor valorização possível.^[1]

A segunda via, que exige menor investimento inicial, quando comparada às seguintes, e resulta em menor valorização do insumo é, por exemplo, a aplicação siderúrgica, onde o gás natural é usado como redutor siderúrgico no processamento de minérios.^[1]

A terceira via necessita de investimentos maiores e agrega um maior valor ao insumo, utilizando o gás natural como matéria prima básica de processos de produção de combustíveis sintéticos como gasolina, nafta, querosene, gasóleo, óleos lubrificantes, óleo diesel, parafina e outros.^[1]

A quarta via, que requer investimentos de magnitude bastante elevada e valoriza o insumo gás natural de forma específica é a produção de gasoquímicos, que são a base da indústria moderna. Gasoquímica é a produção de petroquímicos a partir do gás natural que se diferencia da produção tradicional, a partir de derivados do petróleo, pelo insumo básico e por inúmeras vantagens, em particular a redução expressiva de impactos ambientais. Os produtos são os mesmos, eteno, propeno, buteno, polímeros (polietileno e polipropileno), matéria prima na fabricação de fibras sintéticas, borrachas sintéticas, plásticos, revestimentos, química automotiva, produtos nitrogenados, detergentes e outros.^{[1][3][4]}

2.1 Métodos Básicos de Conversão do Gás Natural

Variados são os métodos de conversão aplicáveis ao gás natural para quebrar ou rearranjar as moléculas de seus principais componentes: metano, etano, propano e butano. Incluem-se entre estes métodos processos térmicos, elétricos, catalíticos e fotossintéticos com ou sem adição de elementos como o oxigênio, o cloro ou o nitrogênio, entre outros.^[1]

O metano (CH_4), principal componente do gás natural, tem um elevado equilíbrio molecular devido à sua distribuição e geometria e, portanto é o hidrocarboneto mais difícil de quebrar.

Estão apresentados a seguir alguns processos básicos aplicados direta ou indiretamente na conversão do gás natural em matéria prima básica da indústria química.

2.1.1 Decomposição – Térmica, Catalítica e Elétrica

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

2.1.2 Oxidação – Térmica ou Catalítica

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

2.1.3 Halogenação – Térmica, Catalítica ou Fitolítica

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

2.1.4 Nitrogenação – Térmica ou Fase Vapor

É a reação da molécula do hidrocarboneto com ácido nítrico (HNO_3), acelerada por calor e pressão onde uma molécula de dióxido de nitrogênio (NO_2) substitui o átomo de hidrogênio.

2.1.5 Sulfuração

É a reação da molécula do hidrocarboneto com enxofre (S) ou sulfeto de hidrogênio (H_2S) para formar compostos sulfurados tais como, sulfitos orgânicos, mercaptans e dissulfitos.

2.1.6 Dessulfuração – Catalítica

Remoção do átomo de enxofre de moléculas hidrogênio-carbono-enxofre para produzir moléculas livres de enxofre através da ativação por catálise e fornecimento de calor.

2.1.7 Hidrogenação – Termo-catalítica ou Catalítica

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

2.1.8 Desidrogenação – Térmica ou Catalítica

É uma forma de decomposição controlada onde átomos de hidrogênio são removidos da molécula original do hidrocarboneto para formar uma molécula menos saturada ou insaturada. A desidrogenação é chamada destrutiva quando a molécula original do hidrocarboneto é quebrada para formar mais de uma molécula menor ou,

não destrutiva quando não ocorre quebra de ligação carbono-carbono.

2.1.9 Alquilação – Térmica ou Catalítica

É a união química de um radical alquila e uma molécula de hidrocarboneto, usada em particular para realizar a combinação de uma olefina e uma isoparafina ou uma molécula aromática em condições de elevada temperatura ou na presença de catalisadores.

2.1.10 Polimerização – Térmica ou Catalítica

É a combinação de pequenas moléculas ou monômeros para formar cadeias moleculares ou polímeros de grande peso molecular. A polimerização é chamada seletiva quando agrupa as moléculas sem alterar sua composição inicial básica, e não seletiva quando formam compostos cuja composição é diferente da original.

2.1.11 Isomerização – Térmica ou Catalítica

É a transformação da estrutura molecular de um hidrocarboneto sem modificar sua composição empírica ou seu peso molecular.

2.1.12 Aromatização ou Ciclização – Térmica ou Catalítica

É a conversão de moléculas de hidrocarbonetos parafínicos ou olefínicos em moléculas cíclicas ou aromáticas. É acompanhado por desidrogenação e polimerização prévia em alguns casos, quando a matéria prima é um hidrocarboneto gasoso.

2.1.13 Síntese de Hidrocarbonetos

Formação de hidrocarbonetos a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos

idênticos aos produzidos a partir do petróleo através de processos sintéticos.

2.2 Aplicações na Área de Petroquímicos

Dentro da perspectiva de valorização do gás natural superior a seu uso como combustível está o seu uso como matéria-prima de substituição na petroquímica e alcoolquímica.

Vários produtos químicos intermediários podem ser sintetizados direta ou indiretamente, a partir das transformações do metano, chamada também de Química do C₁. De uma maneira geral é possível dividir estes produtos em três categorias:

- Derivados diretos do metano ou de primeira geração, principalmente os clorados e o ácido cianídrico;
- Derivados de segunda e terceira gerações, principalmente baseados nos gases de síntese (metanol e amônia), os álcoois oxo, acrilatos, fosfogeno, acetaldeído, ácido acético, etileno glicol e acetato de vinila;
- Derivados de gerações superiores, que têm como origem os produtos dos dois grupos citados acima;

2.2.1 Gás de Síntese

Os hidrocarbonetos do gás natural são colocados para reagir com vapor em presença de catalisadores e a altas temperaturas para produção de hidrogênio (H₂), carbono (C) e óxidos de carbono (CO_x). A utilização de alguns tipos de catalisadores permite a conversão completa dos hidrocarbonetos em óxidos de carbono e hidrogênio. Em altas temperaturas este processo pode ser realizado com oxigênio sem a adição de catalisadores.

As misturas de hidrogênio e óxidos de carbono são chamadas gases de síntese e se aplicam em diversos processos.

2.2.2 Misturas Hidrogênio e Monóxido de Carbono

A partir do gás de síntese se produz uma mistura composta apenas por hidrogênio e monóxido de carbono com diferentes composições adequadas às várias

operações de síntese como a produção de metanol, álcoois Oxo e a aplicação no processo de Fischer-Tropsch.

2.2.3 Hidrogênio

Há elevada demanda de hidrogênio para processos de hidrogenação de produtos do petróleo, da petroquímica, da química e da indústria alimentícia. A produção de hidrogênio a partir do gás natural se realiza através de processos de oxidação parcial ou reforma por vapor que resultam em misturas de hidrogênio e óxidos de carbono. A partir deste gás de síntese os óxidos de carbono são removidos e o gás rico em hidrogênio é resfriado à baixas temperaturas e sua purificação é realizada por fracionamento. O processo final de liquefação do hidrogênio ocorre a uma temperatura inferior a -230°C .

2.2.4 Amônia Sintética e seus Produtos

A produção de amônia sintética pode ser realizada utilizando-se gás natural como fonte de hidrogênio, uma vez que aquele possui uma porcentagem relativamente grande deste representa uma vantagem no processo da síntese de amônia.

Aproximadamente metade do gás natural utilizado para produzir amônia se destina ao processo em si e como combustível de acionamento de compressores de refrigeração. O restante se destina à caldeira e como gás de reforma.

O gás natural é inicialmente transformado em gás de síntese que posteriormente, passa por uma sequência de tratamentos térmicos, elevação de pressão, trocas químicas e catalíticas. A mistura final contém apenas hidrogênio, nitrogênio e traços de metano, argônio e outros inertes, sendo então processada e transformada em amônia (NH_3).

Em um processamento adicional, a amônia é convertida em uréia e em outros fertilizantes.

2.2.5 Metanol

A partir do gás de síntese, oriundo dos hidrocarbonetos do gás natural, com

composição de 2 (duas) partes de hidrogênio para 1 (uma) parte de monóxido de carbono, pode ser realizada a produção de metanol em presença de vapor d'água, à uma pressão de 35 MPa e 400°C.

O metanol ou álcool metílico (CH₃OH) é utilizado para diversas finalidades na indústria química como a fabricação de formaldeídos para matérias plásticas, filmes e poliésteres e solventes diversos, ácido acético e metil-terc-butil éter (MTBE) ou como combustível. Sua obtenção a partir do gás natural é fácil, em processos de baixa pressão é de fabricação mais econômica em comparação à outras matérias primas. Pode ser produzido também através da oxidação parcial do metano (OPM) sem a produção intermediária do gás de síntese.

A conversão do metanol a gasolina (MAG ou MTG – *methanol to gasoline*) é uma reação onde é utilizado um catalisador adequado, por exemplo, a zeólita ZSM-5, resultando em produtos aromáticos que possuem um ponto de ebulição na faixa da gasolina.

2.2.6 Eteno e Derivados Superiores

O eteno e o propeno ocupam o primeiro lugar em importância como matéria-prima da indústria química. Sua produção comercial é tradicionalmente obtida por recuperação dos gases de refinaria de petróleo, craqueamento térmico de hidrocarbonetos leves, principalmente etano e propano, ou uma combinação destes dois processos.^[4]

A recuperação do eteno é geralmente realizada em processos de fracionamento e absorção a baixa temperatura e pressões que vão de moderadas a altas.

A tecnologia de conversão do gás natural em olefinas, conhecida como GTO (*Gas to Olefins*), ou GAO (Gás à Olefinas) está baseada em um processo de conversão de metanol em olefinas, principalmente eteno e propeno e também o buteno, conhecido como MTO (*Methanol to Olefins*), ou MAO (Metanol à Olefinas).

No processo MTO o metanol é convertido de forma controlada em uma peneira molecular sintética porosa composta por óxidos de silicone, alumínio e fósforo. Estes materiais são combinados com outros componentes catalisadores para converter o

metanol seletivamente em olefinas leves.

Assim, o processo GTO é uma combinação da produção de gás de síntese, produção de metanol e conversão do metanol em olefinas.

Tem-se ainda a conversão direta do metano a partir da reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM), que pode ser realizada com ou sem a presença de catalisador, e tem como produtos primários o etano e eteno. Nesta reação o metano é reagido com oxigênio gerando radicais metila que se unem formando moléculas de hidrocarbonetos maiores.

2.2.7 Acetileno

O princípio fundamental que orienta todos os processos de quebra de hidrocarbonetos para a produção de acetileno se baseia na rápida elevação da temperatura do gás até os valores de processo e na obtenção do produto após um curto período de reação.

As reações químicas de produção do acetileno (C_2H_2) a partir de hidrocarbonetos são endotérmicas e três métodos podem ser utilizados para fornecer o calor: arco elétrico ou centelha, calor de combustíveis auxiliares ou combustão parcial da mistura gás-oxigênio de alimentação do processo.

2.2.8 Químicos Diversos

Uma variedade de outros produtos químicos pode ser produzida tendo o gás natural como insumo, tais como carvão negro, químicos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno, ácido clorídrico e dissulfito de carbono.

A Tabela 2.1 apresenta uma lista de produtos químicos derivados do metano direta ou indiretamente, separados por sua geração de processamento.

Tabela 2.1: Produtos Químicos Derivados do Metano.^[1]

Produtos Derivados do Metano				
1ª geração	2ª geração	3ª geração	4ª geração	5ª geração
Gás de síntese	Metanol	Ácido acético	Ácido monocloroacético	Carboximetilcelulose 2,4 diclorofenol Fenilglicina
			Acetato de vinila	Poliacetato de vinila Álcool polivinílico
			Acetato de metila	Anidrido acético
			Anidrido acético	Acetato de celulose Ácido acetilsalicílico
			Ésteres acéticos	
			Trimetilopropano	
		Brometo de metila		
		Cloreto de metila		
		Éter dimetílico		
		Etanol		
		Etermetilbutílico		
		Etileno		
		Formaldeído	ácido glicólico	Etilenoglicol
	Álcool propanílico			
	1,4 butanodiol			
	Hexametileno tetranina			
	Penataentritoll			
	Propionato de metila		Metacrilato de metila	
	Formiato de metila	Ácido fórmico		
		Formamida		
Metilaminas				
Estireno etilbenzeno				
Álcoois OXO	Esteres	Plastificantes		
H ₂	Amônia	Ácido cianídrico	Acrinonitrila	
			Metacrilato de Metila	
		Ácido nítrico	Ácido oxálico	
			Nitrato de amônia	
	Acrilonitrila	Adiponitrila		
	Anilina			
	Carbamato de Amônia	Uréia	ácido ciânico	
		Etanolaminas		Metamina
Ciclohexano	Ácido adípico	Adiponitrila		
	Cloridrato de oxima de ciclohexanona	Caprotactona		
CO	Ácido propiônico	Propionitrila	Dimetilsulfona	
	Dimetilsulfona	Dimetilsulfato	Dimetilsulfóxido	
	Fosgeno			
	Sulfeto de carbonila			
Clorometilas	Clorofluorcarbonos			
	Fluorcarbonos			
	Metilmercaptan			
	Acetato de vinila	Poliacetato de Vinila		
Acetileno	Ácido acrílico	Álcool polivinílico		
		Acrilato de metila	Poli(éter tetrametileno glicol)	
			γ-butirolactona	γ-butirolactona
	Butenodiol	Tetrahidrofurano Butirolactona	Pirrolidona	Vinil-1-pirrolidona-2
	Cloreto de vinila	Policloreto de vinila		
	Fluoreto de vinila	Polifluoreto de vinila		

CAPÍTULO 3

3. Objetivo de Tese

Como visto, é de grande importância o estudo da conversão direta do gás natural, cujo principal constituinte é o metano, em produtos com maior valor de mercado. Sendo a reação de acoplamento oxidativo do metano um dos meios mais promissores para se alcançar este objetivo, o presente trabalho teve como foco realizar uma investigação detalhada dos mecanismos existentes nessa reação sobre o catalisador Li/MgO promovido com CeO_2 , analisar a influência das variáveis de processo e desenvolver um modelo cinético capaz de representar, de modo mais apropriado, o comportamento real da reação. O desenvolvimento do modelo auxiliará as predições de condições experimentais não testadas e possibilitará a otimização do processo permitindo, desta forma, avaliar a possibilidade de aplicação comercial, que é a situação onde todos os mecanismos que resultam em oxidação total devem ser minimizados para que sejam alcançados os limites de conversão de metano e seletividade a etano e eteno, $> 35\%$ e $> 85\%$, respectivamente, sugeridos como adequados para esse fim.^[20]

Para elucidar de forma minuciosa a reação de acoplamento oxidativo do metano foram realizados diversos experimentos em diferentes condições reacionais (pressão parcial dos reagentes, temperatura, massa de catalisador, vazão total) com o objetivo de definir quais são as reações que ocorrem em processos puramente homogêneos, puramente heterogêneos ou hetero-homogêneos, e identificar as variáveis que exercem influência em cada uma das etapas. Foram empregados, de forma a auxiliar na identificação do mecanismo da reação, moléculas marcadas. A utilização dessas moléculas é uma técnica fantástica e muito útil para tal tarefa, além da representar um trabalho inovador, a sua aplicação sobre o catalisador selecionado para estudo.

A identificação das etapas determinantes é necessária para o cálculo da taxa de reação global. É sugerido na literatura que a principal etapa determinante da reação é a etapa de abstração do hidrogênio da molécula de metano.^{[2][24][25][33][34]} Como há controvérsias a respeito desse assunto^{[15][25][51][52]}, neste trabalho foram feitas tentativas de encontrar a(s) etapa(s) determinante(s) e de demarcar sua(s) taxa(s).

CAPÍTULO 4

4. Revisão Bibliográfica - Acoplamento Oxidativo do Metano

Tendo em vista a grande importância que vem sendo dada ao estudo da conversão do metano, principal componente do gás natural, em hidrocarbonetos de maior peso molecular, ou seja, em substâncias de maior valor agregado no mercado da indústria química, a reação de acoplamento oxidativo do metano vem sendo alvo de intensas pesquisas desde o estudo pioneiro realizado por Keller e Bhasin em 1982.^{[2][6][11][13][14]}

O interesse na reação de acoplamento oxidativo do metano (conversão direta do metano) vem do fato de:

- A conversão do metano em gasolina (conversão indireta) via reação de reforma, ser uma reação bastante cara, pois a geração de gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) requer grande quantidade de energia,^{[2][6][16][55]}
- A síntese de metanol, a partir do gás de síntese, como intermediário na produção de gasolina (MAG – Metanol a Gasolina), ou a reação de Fisher-Tropsch (FT), serem processos de difícil viabilidade econômica,^{[13][55]}
- A conversão direta do metano por pirólise (acoplamento desidrogenativo) envolve reações endotérmicas que necessitam de elevadas temperaturas, ocasionando baixos rendimentos em hidrocarbonetos de maior interesse, a menos que sejam utilizados tempos espaciais extremamente curtos, o que diminui a conversão, além de ocorrer a formação de depósitos carbonáceos de vários tipos, como o coque e alcatrão.^{[6][13]}

Análises econômicas destes processos de conversão indireta (síntese de metanol, parafinas, olefinas, álcoois e gasolina) revelaram que a maior parte do capital investido está associada com a geração de gás de síntese, mesmo utilizando as melhores tecnologias desenvolvidas. Para uma maior redução de custos, a maneira na qual o metano é ativado inicialmente deve ser modificada. Por esta razão, processos de conversão direta do metano estão sendo explorados, com o objetivo de se evitar a etapa de geração de gás de síntese. Exemplos de conversão direta do metano são: a oxidação parcial do metano (OPM) para produzir metanol; e o acoplamento oxidativo do metano para produzir principalmente etano e eteno. Neste sentido, uma das rotas

mais promissoras de conversão direta do metano é a reação de acoplamento oxidativo do metano.^{[6][13][16]}

Segue, abaixo, a Figura 4.1, onde é apresentado um esquema de alguns processos de valorização do metano.

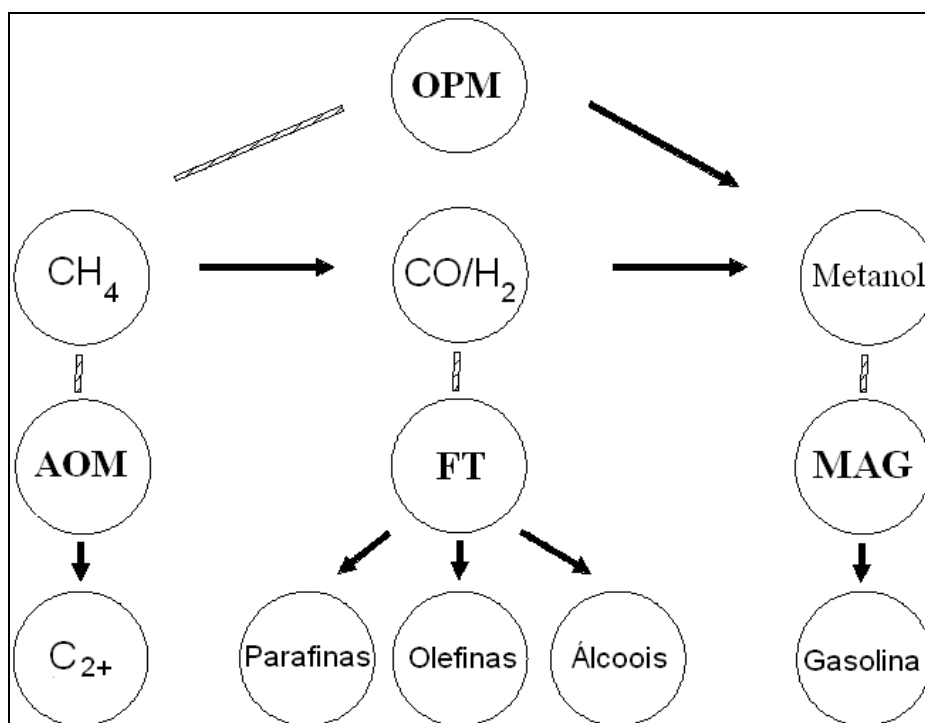


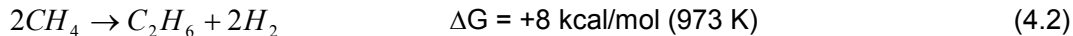
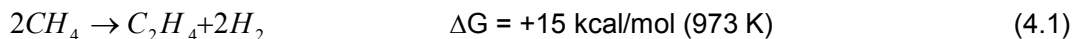
Figura 4.1: Representação esquemática de alguns processos de conversão catalítica do metano.^[6]

Nas últimas duas décadas um maior esforço tem sido aplicado em pesquisa e desenvolvimento em relação às reações que ocorrem em fase gasosa e na superfície do catalisador na reação de acoplamento oxidativo do metano. Vários aspectos em relação à reação de AOM têm sido revisados, dentre os quais citam-se: o acoplamento oxidativo na fase gasosa^[10]; (ii) o desenvolvimento do catalisador; (iii) a influência das condições do processo no desempenho do catalisador; (iv) o mecanismo da reação com o objetivo de fornecer uma base para a descrição cinética e de modelagem^[25]; (v) os aspectos econômicos e de engenharia do processo catalítico.^[2]

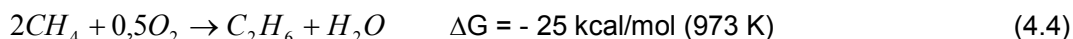
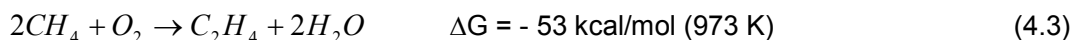
A maior dificuldade na conversão do metano é romper a primeira energia de

ligação C-H da molécula (cerca de 435 kJ/mol).^{[55][56]} Por esta razão a rota direta de reação por pirólise para produzir H₂ e C₂H₄ é termodinamicamente desfavorável, devido ao fato de serem necessárias elevadas temperaturas (>1200°C), consequentemente resultando em baixas seletividades devido as reações térmicas de craqueamento. Outro problema é o fato de a reação de pirólise ser altamente endotérmica (146 kJ/mol para a desidrogenação do etano). Quando se é utilizado oxigênio como oxidante na reação, a produção de água favorece termodinamicamente os processos de desidrogenação e permite que a reação de acoplamento do metano seja conduzida a temperaturas mais baixas (cerca de 800°C),^[6] ou seja, no acoplamento oxidativo, em presença de oxigênio, a barreira termodinâmica causada pela estabilidade do metano é contornada, uma vez que a variação de energia livre de Gibbs é negativa, o que representa uma reação favorável, enquanto que no acoplamento desidrogenativo, conversão do metano por pirólise, esta variação de energia livre é positiva (reação desfavorável), como mostrado abaixo.^{[6][13]}

Acoplamento Desidrogenativo



Acoplamento Oxidativo



Apesar do favorecimento termodinâmico, uma das grandes dificuldades de tornar a reação de acoplamento oxidativo do metano atraente economicamente é a obtenção de uma conversão do metano e da seletividade em eteno em níveis mais elevados dos que já alcançados até agora, além de se conseguir uma maior estabilidade dos catalisadores. A dificuldade na obtenção de boas seletividades está ligada ao fato de que, sob as condições de reação, os produtos (eteno, etano, propano e propeno) são mais reativos do que o reagente e correm o risco de sofrerem oxidação a monóxido e dióxido de carbono na fase gasosa ou na superfície do catalisador.^{[41][44]} Apenas através do conhecimento do mecanismo da reação e da função desempenhada pelo catalisador poderá ser possível alcançar os níveis desejados de

conversão e seletividade.^{[2][13]} A seletividade é um fator econômico mais significativo que a conversão, já que o metano não reagido pode ser reciclado levando ao aumento do rendimento global, porém ambos têm que ser considerados. De acordo com a literatura^[20] uma conversão acima de 35%, juntamente com uma seletividade de C₂ (etano e eteno) acima de 85%, tornam o AOM atrativo economicamente.

Melhores rendimentos em C₂ (etano e eteno) no acoplamento oxidativo do metano são obtidos com o aumento da conversão do metano ou da seletividade em C₂ ou de ambos. Contudo, geralmente, quanto maior a seletividade, menor será a conversão. Rendimentos ou seletividades mais elevadas podem ser obtidos melhorando as propriedades do catalisador, otimizando as condições de reação e escolhendo-se um reator adequado.^{[6][13][26]}

O acoplamento oxidativo pode ser realizado com ou sem a presença de catalisador. A reação com catalisadores, geralmente óxidos metálicos, pode ocorrer com ou sem a presença de oxigênio gasoso. No último caso, a oxidação ocorre através do oxigênio do óxido metálico, usado como catalisador, causando uma redução parcial deste. Alguns autores afirmam que, neste caso, a reação é não catalítica e o óxido funciona como um agente ativo de transferência de oxigênio. No processo oxidativo sem catalisador, o agente oxidante será um composto como, por exemplo, o próprio oxigênio, o cloro ou óxidos de nitrogênio.^[13]

Modelos matemáticos avançados para a reação de AOM em ausência de catalisador mostraram satisfatoriamente que os dados experimentais e calculados estavam de acordo, ou seja, se ajustaram bem.^{[10][25]} Por outro lado, é normalmente observado que o sistema de reações baseado apenas na cinética de combustão do metano, ou seja, nas reações que ocorrem apenas em regime homogêneo, não corresponde aos resultados experimentais obtidos em regime catalítico, sem que haja a introdução de ajustes adicionais nos parâmetros do modelo.^{[10][48]} Além do mais, atualmente, é confirmado que todos os comportamentos cinéticos, tais como, a relação entre a conversão e seletividade, dependem fortemente da presença ou ausência do catalisador. Esta simples afirmação intensifica o envolvimento da química de superfície do processo de acoplamento oxidativo do metano.^{[2][6]}

Até a década de 90, estudos específicos da química de superfície do AOM ainda eram escassos, devido às dificuldades em relação à combinação das reações químicas que ocorrem na fase gasosa, ou devido à falta de adaptação de técnicas “*in situ*” que permitem a caracterização físico-química da superfície do catalisador sobre

várias condições de reação.^[2]

Uma investigação analítica do mecanismo do AOM consiste, primeiramente, em identificar as etapas que podem ser consideradas como sendo elementares, i.e., (i) aquelas que não podem ser consideradas como sendo uma combinação de outras etapas elementares, e (ii) aquelas que podem ser caracterizadas através de pontos de vista cinéticos (taxa intrínseca) e mecanísticos (relacionados a sítios catalíticos específicos). A identificação das etapas elementares é de grande importância, visto que são elas que controlam todas as taxas da reação. O entendimento da etapa mais significativa ou das etapas determinantes do mecanismo do AOM constitui um estágio obrigatório para validar os esquemas cinéticos elaborados a partir dos experimentos realizados, e contribuem para estudos de engenharia mais avançados.^[2]

Numerosos experimentos e modelos cinéticos extrapolados a conversão zero têm demonstrado satisfatoriamente que as reações primárias, aquelas que consistem da ativação dos reagentes (metano e oxigênio) e da formação dos produtos primários (etano e CO₂ formado pela conversão direta do metano), e as reações secundárias, reações onde os produtos são considerados como reagentes (como exemplo pode ser citada a reação de desidrogenação oxidativa do etano para a formação de eteno), coexistem dentro do complexo sistema do processo de AOM.^{[2][6]}

4.1 Ativação do Metano

A ativação do gás metano sobre um catalisador tem sido exaustivamente discutida em um elevado número de trabalhos dedicados ao mecanismo de reação, porém propostas controversas ainda aparecem na literatura. Contudo, é amplamente aceito que a ativação do metano envolve a clivagem da ligação C-H;^{[48][55][60][68]} entretanto, não é ainda suficientemente claro se a quebra é (i) heterolítica, resultando na formação de íons metila CH₃⁺^{[36][40]} ou CH₃⁻^{[11][37][38][39][40]}, ou (ii) homolítica, levando formação direta de radicais metila liberados na fase gasosa.^{[2][7][58][59][68]}

Sem nenhuma pressuposição cinética, duas principais maneiras de ativação do metano têm que ser consideradas; uma como sendo independente das etapas elementares e a outra como sendo interdependente das etapas elementares.^[2]

- (i) A ativação reversível, que permite que a molécula CH₄ seja quimicamente

ativada, i.e., envolvendo uma quebra da ligação C-H, seguida pela sua recombinação formando a molécula de metano,

- (ii) A ativação irreversível, a qual conduz tanto a formação de intermediários (radicais metila) e produtos finais (CO_x , etano e eteno), ou leva a uma acumulação de metano adsorvido (ou possivelmente resíduos carbonáceos) na superfície.

4.1.1 Ativação Reversível do Metano

A maneira mais simples, e que fornece uma maior quantidade de informações, de quantificar a ativação reversível do metano é medir a extensão do equilíbrio isotópico entre CH_4/CD_4 nas condições reacionais do AOM.^[2] O experimento consiste em admitir uma mistura equimolar de CH_4 e CD_4 na presença de oxigênio sobre um catalisador (apropriado para a reação) e acompanhar a taxa de aparecimento dos produtos isotópicos, CH_3D , CH_2D_2 , e CHD_3 . Note que esta análise é muito delicada já que outros produtos com massas similares tais como a água (D_2O , HDO , e H_2O) e os fragmentos de massa dos produtos (etano, eteno, CO e CO_2) sobrepõem a faixa de massas provenientes do metano. O uso desta técnica isotópica tem sido relatado em vários trabalhos dedicados ao mecanismo dessa reação.^{[10],[11],[15],[21]} Foi frequentemente observado que a principal troca unitária ($\text{CH}_4 + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{D} + \text{CHD}_3$, i.e., uma transferência H/D por etapa) ocorreu sob as condições do AOM no estágio inicial da reação. Essa etapa de troca foi confirmada através de experimentos de pulsos rápidos conduzidos em um reator do tipo TAP (*Temporal Analysis of Products*) com catalisadores de MgO e Sm_2O_3 .^[28] Foi mostrado que em uma condição de baixa pressão (também chamado de regime de Knudsen, ou seja, sem colisão na fase gasosa), um pulso contendo apenas CD_4 apresentou como produto da troca o CHD_3 , enquanto nenhum CH_3D foi detectado no catalisador de MgO quando uma mistura de CH_4/CD_4 foi introduzida em forma de pulso no leito catalítico.^[28] Este último resultado sugere que os grupos OH, que existem naturalmente na superfície tanto do catalisador MgO quanto no Sm_2O_3 (mesmo após a limpeza a elevadas temperaturas), antes do reagente ter sido inserido, participou no processo de troca, o que explica porque apenas a troca CD_4/OH foi observada e o porque de não ter sido observada a troca CH_4/OH .^[28] Outros experimentos realizados com a mistura CH_4/CD_4 em uma série de óxidos de terras raras apontaram uma relação direta entre a taxa intrínseca de troca entre o CH_4 e o CD_4 e o raio iônico do óxido considerado, o qual está relacionado com a basicidade do sólido. Uma característica que foi observada durante a reação de

troca foi a inibição tanto pela presença de O₂ quanto pela presença de CO₂ utilizados como reagentes em alguns experimentos, quando comparados aos experimentos onde estes reagentes não estavam presentes. O grau de inibição apresentado pelo O₂ foi bem suave enquanto que o apresentado pelo CO₂ foi mais forte.^{[2][7][59]}

O comportamento descrito acima fornece uma forte evidência de que a ativação reversível do metano em catalisadores de AOM é iniciada pela abstração heterolítica de um H⁺ em sítios básicos O⁻² presentes na superfície, e que o ânion metila CH₃⁻ formado se liga a cátions Mⁿ⁺ de acordo com:^{[2][6][7][8][9][59]}



Desta forma, uma primeira rota para a ativação do metano via ativação heterolítica e reversível da ligação C-H em sítios básicos na superfície tem que ser considerada nas condições da reação do acoplamento oxidativo do metano. Esta rota é caracterizada por uma inibição importante resultante de uma adsorção competitiva de moléculas tais como O₂ e particularmente CO₂, quando presentes na mistura reacional.^{[2][58]}

Uma questão imediata a respeito dessa afirmação é se a ativação reversível é a primeira etapa da conversão irreversível do metano ou é simplesmente uma reação lateral.

4.1.2 Ativação Irreversível do Metano

Na literatura,^[2] a respeito da ativação irreversível do metano alguns comentários têm sido feitos:

- (i) Para uma rota seletiva para a formação de produtos como etano e eteno, o metano deve ser ativado em radicais metila que são liberados na fase gasosa.^{[28][55][67][68]} Além dos estudos realizados por Lunsford e colaboradores^[19], a detecção de radicais longe da superfície catalítica foi demonstrada por várias técnicas tais como, ESR^[2], espectrômetro de massa de foto-ionização^{[29][30]} e mais recentemente pelo espectrômetro de massas convencional no reator TAP^[28].
- (ii) A maneira como o metano é ativado para que ocorra a formação de radicais metila ainda apresenta grandes controvérsias. Alguns autores

defendem a divisão heterolítica e outros a homolítica.^{[2][7][11][36][37]-[40][58][59][68]}

Divisão heterolítica. Admite-se que as espécies aniônicas CH_3^- produzidas pela ativação reversível do metano em pares ânion/cátion em uma superfície de um óxido podem reagir com um receptor de elétron para formar os radicais metila da seguinte forma:^{[2][6][7][58]}



A natureza do receptor de elétrons ainda permanece como um ponto de discussão. Em alguns trabalhos, SOKOLOVSKII e MAMEDOV^[11] apresentaram várias propostas de possíveis centros ativos, dependendo da natureza do catalisador. Em óxidos que não são capazes de sofrerem redução, tal como o MgO, que são cátions com número de coordenação não saturado, possivelmente após serem modificados por dopagem de álcalis, podem atuar como espécies eletrofílicas capazes de abstrair o elétron do CH_3^- . Óxidos com múltiplos graus de oxidação, como íons metálicos, ou algumas formas eletrofílicas de oxigênio, ou defeitos no retículo cristalino, poderiam agir como centros ativos para a geração dos radicais metila.^{[2][7][54]}

Um ponto interessante do trabalho mencionado por SOKOLOVSKII e MAMEDOV^[11] é que a taxa relativa à etapa de ativação reversível em relação a taxa da etapa de ativação irreversível deve variar com a concentração dos centros elétron-receptor, i.e., de acordo com a natureza do catalisador. Uma demonstração deste efeito foi proposta com base nos resultados relatados por NELSON *et al.*^[22], que mediram a razão entre a taxa de troca CH_4/CD_4 (taxa de ativação reversível) e a taxa do acoplamento do metano (taxa de ativação irreversível) para vários catalisadores, juntamente com o efeito cinético isotópico (KIE - *kinetic isotopic effect*), i.e., a razão entre a taxa de conversão do metano e a taxa de conversão do CD_4 .

Um KIE maior que a unidade é geralmente esperado quando a taxa da etapa determinante de uma reação envolve a quebra de uma ligação C-H (ou O-H), enquanto um KIE próximo à unidade refletiria uma etapa determinante envolvendo outros processos elementares. Uma correlação inversa é efetivamente encontrada entre a razão taxa de troca (CH_4/CD_4) e taxa de acoplamento (ativação irreversível) e o KIE. Normalmente, quando um catalisador fornece uma alta razão taxa de troca/taxa de acoplamento é geralmente considerado como sendo um pobre receptor de elétron apresentando, conseqüentemente, um baixo valor de KIE (perto da unidade). Porém, para elevadas temperaturas é esperado que qualquer catalisador tenha um KIE

reduzido, como é bem demonstrado nos fundamentos teóricos do KIE.^[23]

Em um outro estudo,^[2] foi mostrado claramente que dentro de uma sequência de óxidos de terras raras, ordenados de acordo com suas basicidades, não há nenhuma correlação direta entre a taxa da conversão irreversível do metano com a taxa do equilíbrio isotópico reversível CH₄/CD₄. Essa característica tende a provar que a ativação reversível do metano é independente da reação de acoplamento.

Divisão homolítica. Originalmente proposta por LUNSFORD e colaboradores^[24], este é, ainda, o mecanismo mais amplamente aceito para a ativação irreversível do metano em radicais metila. A etapa elementar principal do processo pode ser descrita como segue abaixo:



O_s^- é descrito como a forma ativa do oxigênio, mas poderia ser também a forma carregada parcialmente $O^{\delta-}$, a forma dimérica O_2^{2-} , ou a forma trimérica O_3^- e o \otimes simboliza uma vacância do íon oxigênio.

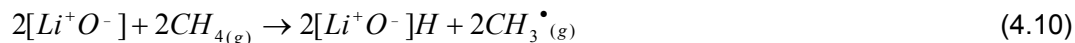
LIN *et al.*^[57] mostraram, através do método UBI-QEP (*unity bond index-quadratic exponential*), que a clivagem heterolítica do C-H do metano é mais difícil de ocorrer que a clivagem homolítica.

O modelo de LUNSFORD *et al.*^[24] tem sido amplamente discutido desde que foi originalmente proposto, principalmente tendo-se como base as observações dos efeitos cinéticos isotópicos, os quais foram considerados como uma prova de que a reação (4.7) é a taxa determinante^{[2][25]}; entretanto, deve ser mencionado que LUNSFORD^[15] sugeriu, em meados da década de 1990, que com uma alta pressão de oxigênio, a etapa de regeneração do sítio ativo, equação (4.9), poderia ocorrer em uma taxa comparável a da equação (4.7).

Apesar do modelo proposto por LUNSFORD *et al.*^[24] ser bem aceito, Johnson *et al.*^[51] questionaram algumas características deste modelo, utilizando como base o

catalisador Li/MgO. Escrevendo o mecanismo de LUNSFORD *et al.*^[24] para a reação de acoplamento oxidativo do metano com o catalisador Li/MgO, onde os sítios ativos, ou defeitos, considerados para este catalisador são espécies do tipo $[Li^+O^-]$, tem-se um sistema composto por três etapas:

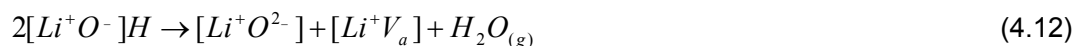
1) Abstração do hidrogênio pelos defeitos com a formação de dois grupos OH^- na superfície:



os radicais metila resultantes se acoplam na fase gasosa para formar o etano:



2) Dissociação de um grupo OH^- em um íon O^{2-} no retículo e um próton livre na superfície. Este próton migra para o outro OH^- para formar uma molécula de água que se desorve da superfície, deixando para trás uma vacância aniônica, V_a . Desta forma, a etapa dois pode ser representada pela seguinte reação:



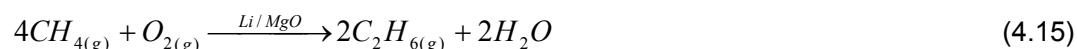
3) Regeneração do sítio ativo, a qual envolve uma transferência de elétron para a vacância aniônica:



e a quimisorção dissociativa do oxigênio:



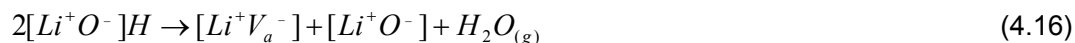
Desta forma, duas interações do ciclo de LUNSFORD *et al.*^[24] resultam na conversão abaixo:



Apesar deste mecanismo incorporar com sucesso a abstração do hidrogênio do metano e a regeneração do centro reativo, algumas características consideradas como sendo improváveis por JOHNSON *et al.*^[51] foram:

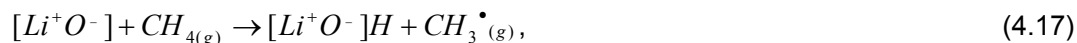
- i. A necessidade de remoção de um oxigênio do retículo, o que é altamente endotérmico. Por exemplo, estimativas teóricas para a remoção de um átomo de oxigênio da superfície do MgO (001) fornecem valores de aproximadamente 170 kcal/mol. Com isso, em contraste com os dados experimentais, a remoção do oxigênio, e não a abstração do hidrogênio seria a etapa limitante deste ciclo catalítico.
- ii. A migração de um próton, como na reação (12), requer uma energia substancial para sobrepor a forte atração eletrostática entre as espécies de cargas opostas $[Li^+O^2^-]$ e H_{ads}^+ .
- iii. A grande separação entre os centros $[Li^+O^-]$ implica em uma baixa probabilidade para a transferência de carga entre $[Li^+O^2^-]$ e $[Li^+V_a]$, equação (13).

A etapa de transferência de elétron não é necessária se for considerada a migração do átomo de hidrogênio entre os defeitos



ao invés da migração de um próton. Entretanto, a interação do átomo de hidrogênio com a superfície do MgO sem defeito é muito fraca, e a elevadas temperaturas é esperado que ocorra uma dessorção ao invés de uma migração do átomo de hidrogênio.

Com base nas características apresentadas do mecanismo de LUNSFORD *et al.*^[24], JOHNSON *et al.*^[51] sugeriram, através de cálculos (realizados por técnicas computacionais) *ab initio*, que a conversão do metano sobre os defeitos $[Li^+O^-]$ poderia ocorrer através do seguinte ciclo, onde a reação de abstração do hidrogênio é exotérmica e todas as outras reações de superfícies são positivas:



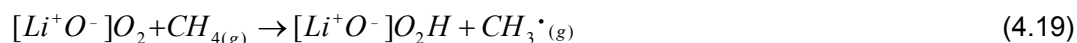
$$\Delta E = -14 \text{ kcal/mol}$$

Este ciclo começa com uma adsorção do oxigênio molecular no defeito $[Li^+O^-]$, resultando na formação do íon ozônio (O_3^-).

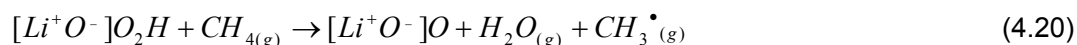


$$\Delta E = +9 \text{ kcal/mol}$$

Este íon ozônio abstrai o hidrogênio do metano formando um outro intermediário estável $[Li^+O^-]O_2H$, que reage com o metano para formar o defeito $[Li^+O^-]O$, um radical metila e uma molécula de água:

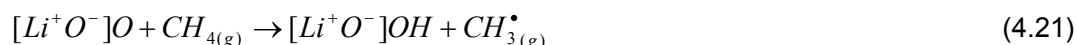


$$\Delta E = +19 \text{ kcal/mol}$$

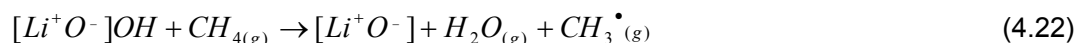


$$\Delta E = +30 \text{ kcal/mol}$$

O defeito $[Li^+O^-]O$ formado possui uma afinidade significativa com o hidrogênio; desta forma pode abstrair uma molécula de hidrogênio do metano e então participar de uma segunda reação com o metano para formar água e restaurar o sítio ativo:



$$\Delta E = +14 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta E = +39 \text{ kcal/mol}$$

As entalpias positivas destas reações de superfície são compensadas pelo acoplamento exotérmico dos radicais metila na fase gasosa.

Embora não se tenha nenhuma informação sobre as reações de barreira, essas mudanças nas entalpias calculadas para abstração do hidrogênio sugerem que essa é a etapa determinante nesse mecanismo proposto por JOHNSON *et al.*^[51], o que está qualitativamente de acordo com as evidências experimentais e difere do mecanismo proposto por LUNSFORD *et al.*^[24]

Em um outro estudo, realizado por NAGY *et al.*^[52], os dados obtidos colocam em contradição os mecanismos propostos acima, que apresentam como etapa limitante da reação de AOM a abstração do átomo de hidrogênio da molécula de metano. Utilizando um catalisador de prata, foi observada a existência de três tipos de

espécies de oxigênio (O_α , O_β e O_γ), que são diferenciadas por suas propriedades eletrônicas e por suas localizações na estrutura do catalisador. A prata é conhecida por sofrer uma reestruturação quando é tratada a elevadas temperaturas em várias atmosferas gasosas. A primeira espécie (O_α) é um oxigênio atômico quimissorvido que é capaz de catalisar a oxi-desidrogenação do metanol e também a sua oxidação completa formando CO_2 e água, e sua dessorção térmica ocorre a uma temperatura de aproximadamente 573 K. A segunda espécie (O_β) está localizada de forma dissolvida no seio do catalisador e a sua dessorção ocorre a 773 K. A terceira espécie (O_γ) é caracterizada por estar fortemente ligada no interior do catalisador e sofre dessorção térmica em torno de 973 K, podendo alcançar a camada mais externa da superfície reconstruída da prata através de uma difusão intersticial por substituição no retículo, podendo assim reagir com as espécies gasosas. A difusão intersticial ocorre primeiramente na direção (110) através dos canais formados neste plano dos cristalitos de prata. A difusão através dos planos (111) é ativada apenas em altas temperaturas ($T > 923$ K), e ocorre por substituição no retículo.

Nos experimentos realizados, NAGY *et al.*^[52] mostraram que a reestruturação da prata deve ocorrer em torno de 1023 K, temperatura na qual ocorre uma grande modificação também na energia de ativação da reação (de 457 kJ/mol para 67 kJ/mol). Verificou-se que, a baixas temperaturas, o metano reage primeiramente com o O_α para formar o CO_2 e que, acima de 1023 K, os produtos do acoplamento do metano são preferencialmente formados. Durante este processo, a superfície se reestrutura, formando os planos terminais (111) mais estáveis termodinamicamente. Estes planos possuem um baixo coeficiente de adsorção para a formação do O_α ($<10^{-6}$). A formação destes planos resulta na diminuição das taxas de reação devido as reações com as espécies O_α , altamente ativas. A reação preferencial com o O_γ , que é formado via difusão do seio do catalisador para a superfície através dos planos (111), é dominante a elevadas temperaturas. O O_γ é menos reativo mas reage mais seletivamente em relação a formação dos produtos etano e eteno. No caso do catalisador de prata, a formação de O_γ é necessária para a reação de AOM, o que implica que a reação do metano, nesse sistema, é limitada pela taxa de difusão intersticial do oxigênio do seio do catalisador para a superfície (111) via substituição no retículo e não pela etapa de abstração do hidrogênio, como é proposto por um número de autores.^{[33][34]} O catalisador de prata atua essencialmente como um substrato rico em elétron, que pode formar vários tipos de espécies de oxigênio, sendo que cada espécie desempenha um papel diferente na reação.

DASH e GILLIAN^[68] usaram técnicas de estrutura eletrônica baseadas em DFT (*Density Functional Theory*) para comparar em termos energéticos dois mecanismos propostos na literatura para a abstração do hidrogênio do metano em catalisadores de Li/MgO. O primeiro mecanismo propõe que a abstração de hidrogênio ocorre nos defeitos $[Li^+O]$, enquanto que no segundo mecanismo essa etapa é função do centro F na superfície. Os cálculos realizados para o primeiro mecanismo consideraram a possibilidade do lítio estar localizado tanto na superfície quanto na camada sub-superficial. Foi verificado que o átomo de hidrogênio se liga ao oxigênio, da superfície, que está acima do átomo de lítio quando este está situado na camada sub-superficial, e que no caso em que o lítio está presente na superfície, o hidrogênio se liga ao átomo de oxigênio adjacente ao metal. Através dos cálculos com base no DFT pôde ser concluído que o sistema com o Li na camada sub-superficial fornece um sítio preferível energeticamente para a ligação com o hidrogênio. Comparando-se os valores encontrados para os dois mecanismos, o centro F e o defeito $[Li^+O]$, este último apresentou uma energia total de reação menos endotérmica, indicando, desta forma, ser o sítio ativo mais provável e sugerindo que o centro F não desempenha um papel importante no acoplamento oxidativo do metano.

4.1.3 Adsorção do Metano sob as Condições do AOM

Em vários estudos feitos a respeito da adsorção do metano em catalisadores de AOM nenhuma quantidade significativa de metano reversível foi detectada pela técnica de transiente isotópico em temperaturas maiores que 650°C.^[2]

A ausência de adsorção significativa de metano reversível a elevadas temperaturas foi confirmada através de experimentos com o TAP, onde pulsos de metano, em catalisadores de samária (Sm_2O_3)^[28] e lantânia (La_2O_3)^[58] na temperatura do AOM, foram encontrados sem modificação após passar pelo reator. Pela análise dos momentos das respostas do TAP, o tempo de residência médio estimado para o reagente na superfície do catalisador pôde ser obtido. Nenhum tempo de residência capaz de ser medido (dentro de uma resolução de milissegundos) foi encontrado para o metano na superfície da lantânia, o que está de acordo com o mecanismo de Eley-Rideal considerado para a ativação do metano, equação (4.7).^[58]

A ausência de quantidade significativa de metano na superfície do catalisador não contradiz a rápida interação heterolítica e reversível que monitora o equilíbrio

CH₄/CD₄.^[2]

LINTULUOTO e NAKAMURA^[69] através de estudos teóricos investigaram a adsorção do metano em catalisadores de MgO, Li/MgO e o ânion do Li/MgO, relacionando a reatividade do metano com o número de coordenação dos átomos de lítio, magnésio e oxigênio. Os cálculos feitos foram baseados nos modelos RHF (*Restricted Hartree-Fock*) e UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*). Foi observado que a carga atômica diminui com o aumento do número de coordenação. Foram considerados três modelos de estrutura para o Li//MgO e para o seu ânion, de acordo com a posição do átomo de lítio (i.e., topo, degrau e borda), onde em cada posição o número de coordenação foi diferente (5, 4 e 3, respectivamente). Para o catalisador neutro, o modelo mais estável foi o que apresenta o átomo de lítio na borda, enquanto que para o ânion, a maior estabilidade estrutural é mostrada com o átomo de lítio no topo. Em todos os modelos, as formas de adsorção do metano encontradas foram a unidentada, que é a adsorção onde apenas um átomo de hidrogênio do metano interage com a estrutura do catalisador, e a bidentada, onde dois átomos de hidrogênio do metano interagem com a estrutura do catalisador. Para o MgO, a forma de adsorção unidentada foi mais estável em átomos de oxigênio, enquanto que a forma bidentada foi mais estável em átomos de magnésio. Nessas duas formas, as geometrias mais estáveis foram relacionadas aos átomos de menor coordenação. A forma bidentada onde um átomo de hidrogênio interage com o átomo de oxigênio e o outro átomo de hidrogênio interage com o átomo de magnésio mostrou ser instável, sendo este tipo de adsorção desconsiderada. A interação entre o modelo estrutural do catalisador e a molécula de metano foi considerada como sendo eletrostática, já que não houve sobreposição dos orbitais. Para o ânion do Li/MgO, a adsorção unidentada da molécula de metano no oxigênio menos coordenado foi mais estável, nos três modelos, do que a adsorção bidentada no átomo de magnésio. A forma estável de adsorção do metano no átomo de lítio, para este catalisador, foi a bidentada. No catalisador neutro de Li/MgO o sítio de adsorção mais estável nos três modelos foi o átomo de magnésio menos coordenado. Foi observado também que tanto para o ânion do Li/MgO quanto para o Li/MgO neutro, as energias de adsorção do metano, nos átomos de Li, Mg e O, são maiores no modelo estrutural onde o átomo de lítio está localizado na borda, do que nos demais modelos estruturais, e que o catalisador de Li/MgO neutro apresenta maior energia de adsorção que os demais catalisadores em qualquer um dos três modelos estruturais.

4.2 Ativação do Oxigênio

Várias ferramentas estão hoje disponíveis para a investigação da ativação do oxigênio, uma destas é o SSITK (*Stead-State Isotopic Transient Kinetics*) onde o $^{16}\text{O}_2$ é substituído pelo $^{18}\text{O}_2$ em um reator *inlet* e no reator TAP, onde pulsos rápidos de $^{16}\text{O}_2$ ou $^{18}\text{O}_2$ são admitidos no leito catalítico.^[2]

PIEL *et al.*^[25] revisaram muitos experimentos importantes que foram conduzidos com esse objetivo, principalmente os realizados pelo SSITK. Através das curvas obtidas por LACOMBE *et al.*^[47] com o SSITK utilizando a lantânia como catalisador foram encontradas várias características que são normalmente atribuídas aos catalisadores de AOM, tais como:

- (i) Em ausência de metano, um rápido equilíbrio dissociativo de adsorção/dessorção é estabelecido entre a fase gasosa e a superfície do catalisador; isso é atestado pela observação da distribuição estatística isotópica dos átomos de oxigênio.^[47] Adicionalmente, uma lenta troca superfície/seio do catalisador dos átomos de oxigênio do reticulado ocorre, o que é provado pela contínua alimentação de ^{16}O após a troca por $^{18}\text{O}_2$.^[47] Uma observação importante é que todos os átomos de oxigênio presentes no reticulado do catalisador La_2O_3 participam da troca superfície-seio, enquanto apenas cerca de 12 camadas de átomos equivalentes estão envolvidos na reação do oxigênio no caso do Li/MgO .^[25] Desta forma, pode ser concluído que a mobilidade do oxigênio (i.e. sua difusividade através do sólido) pode ser diferente para dois catalisadores seletivos e ativos para a reação de acoplamento do metano. Essa diferença na mobilidade do oxigênio pôde ser verificada também nos estudos feitos por MALLENS *et al.*^[50], onde os catalisadores de MgO que foram promovidos com Li e Sn aumentaram a mobilidade do oxigênio no seio do catalisador e a quantidade de oxigênio disponível para a troca por unidade BET de área da superfície do catalisador. Isso intensifica a questão de que a performance do AOM depende fortemente das propriedades intrínsecas do seio do catalisador tal como a mobilidade do íon oxigênio.^{[11][39]}
- (ii) Na presença do metano, i.e., nas condições da reação, tanto a rápida troca fase-gasosa/superfície e a troca com o reticulado são mais lentas.^[47] Foi observado que a difusividade no seio do catalisador permanece rápida o suficiente para sugerir que uma quantidade significativa de oxigênio na subcamada pode participar sem nenhuma dificuldade da reação.^[47] Este efeito

inibitório da troca de oxigênio na reação de AOM sugere que outras espécies competem com o oxigênio pelo sítio ativo.^[2]

Em experimentos realizados “*in situ*” pelo DRIFT com o catalisador La_2O_3 ^[47] mostraram que nas condições da reação, a lantânia permanece com a sua superfície quase que completamente descoberta, retendo apenas traços de carbonatos estáveis e grupos hidroxílicos. Como nenhuma retenção de metano ocorreu, a competição dessas outras espécies, mencionadas acima, com o oxigênio pelo sítio ativo tem sido considerada como sendo realizada por intermediários transientes do ciclo catalítico (não detectáveis pelo DRIFT), tais como grupos hidroxílicos instáveis produzidos pela ativação do metano e mais provavelmente grupos carbonáceos, precursores de CO_2 .^[47] Além disso, pode ser feita uma especulação de que a troca seio-superfície, a qual envolve mais provavelmente os defeitos móveis do reticulado, é desfavorecida nas condições da reação devido ao envolvimento desses defeitos nos ciclos catalíticos, como sugerido pelas equações (4.8) e (4.9).^[2]

Desta forma, várias espécies de oxigênio podem desempenhar uma função no mecanismo da reação de AOM, visto que as espécies de oxigênio na superfície podem ser formadas pela adsorção dissociativa do oxigênio da fase gasosa e pelos átomos de oxigênio do reticulado que estão em constante movimento entre a superfície e o seio do catalisador.^[2] Estas espécies de íons oxigênio que podem estar presentes na superfície do catalisador podem ser mais ou menos básicas (de O_2^- a O^{2-}). É normalmente considerado que os sítios O^{2-} , espécies com elevada energia de ligação, são decisivos para o aumento da formação dos radicais metila e, conseqüentemente, dos hidrocarbonetos etano e eteno. Ao contrário, íons mais oxidados e de ligações mais fracas, como por exemplo, O_2^- , O_2^{2-} e O^- , são referidos como sendo responsáveis pela formação dos óxidos de carbono^{[21][55]} A superfície e os defeitos do reticulado, desta forma, têm que ser considerados como sendo essenciais nos processos do ciclo catalítico. Entretanto, as funções específicas dessas espécies não podem ser claramente delineadas pelos experimentos SSITK.^{[2][47]}

Por outro lado, experimentos com o TAP, conduzidos como os mesmos tipos de catalisadores (La_2O_3 ^[58] e Sm_2O_3 ^[28]) de AOM trouxeram novas informações sobre a complexa química de superfície.

Tempos de residências significativos de oxigênio na superfície catalítica foram detectados na temperatura da reação de AOM em catalisadores seletivos como a samária^[28] e a lantânia^[47], porém, em catalisadores não seletivos como o MgO ^[28] esse

comportamento não foi observado. Este resultado confirma que o oxigênio interage fortemente com a superfície de catalisadores ativos e seletivos, o que está de acordo com o modelo homolítico. Além disso, o tempo de residência do oxigênio na superfície do catalisador foi encontrado como sendo proporcional a carga de catalisador, concordando, assim, com a prévia suposição da existência de um rápido equilíbrio adsorção/dessorção que retarda a saída do oxigênio do reator.^[47] Outra observação feita, através dos experimentos conduzidos com o TAP, foi que os pulsos de $^{18}\text{O}_2$ foram quase que totalmente incorporados no reticulado do catalisador de La_2O_3 , liberando principalmente $^{16}\text{O}_2$, considerado como sendo a única espécie de oxigênio presente no catalisador após a calcinação com fluxo de $^{16}\text{O}_2$, confirmando, assim, os resultados fornecidos pelo SSITK a respeito da migração de oxigênio que ocorre no seio do catalisador.^{[2][58]}

Em presença de metano, os catalisadores Sm_2O_3 ^[28] e La_2O_3 ^[47] apresentaram uma queda considerável no tempo de residência do oxigênio dissociado, fortalecendo a idéia de que a reação do oxigênio dissociado com o metano é mais rápida que a recombinação para a formação da molécula de O_2 . Porém, para o óxido de lantânio, não foi verificado a existência de um intervalo de tempo entre a ativação do oxigênio e a conversão do metano, enquanto que STATMAN *et al.*^[27] e BUYEVSKAYA *et al.*^[28] observaram que para o óxido de samário as espécies ativas de oxigênio são formadas em um processo de ativação relativamente mais lento.

Desta forma, dois catalisadores efetivos de óxidos de terras raras próximos podem apresentar comportamentos distintos em relação à etapa principal da ativação do oxigênio, o que questiona a idéia de que um único mecanismo ocorre para todos os catalisadores de AOM.^[2] VERESHCHAGIN e ROSS^[49] sugeriram que as diferenças que aparecem em relação a seletividade destes catalisadores de terras raras podem estar relacionadas com a variação de oxigênio nas estruturas dos cristais ou atribuídas ao grau de defeitos no reticulado.

Técnicas cinéticas de níveis mais elevados têm demonstrado bem que a ativação dissociativa do oxigênio é necessária para a ativação irreversível do metano em radicais metila.^[2] Adicionalmente, é claro, agora, que as trocas que ocorrem entre a fase gasosa e a superfície e entre a superfície e o seio do catalisador estabelecem um equilíbrio entre o oxigênio molecular gasoso e os íons presentes no reticulado. Este equilíbrio pode ser obviamente deslocado se o metano está presente ou não, mais provavelmente pela adsorção e o acúmulo de subprodutos como o CO_2 nos sítios básicos da superfície.^[2]

LUNSFORD^[15], DUBOIS *et al.*^[17] propuseram as equações que se seguem para descrever o equilíbrio fase-gasosa/superfície do oxigênio:



Onde v_0'' representa uma vacância de oxigênio livre de elétron, v_0' uma vacância de oxigênio com um elétron e h^+ um carreador de carga positiva.

Em continuação as equações anteriores, o equilíbrio superfície/seio do catalisador poderia ser escrito como:



O qual poderia ser levado em conta na mistura isotópica dos íons oxigênio no seio do catalisador.^[2]

Muitos esforços na caracterização de superfície por várias técnicas espectroscópicas (EPR, XPS, HREELS, *Laser Raman Spectroscopy*) têm possibilitado o fortalecimento da proposta de que várias dessas espécies possuem potencial para ser centros ativos.^[15] MALLENS e MARIN^[50], mostraram que duas espécies de oxigênio estão presentes na superfície do catalisador de Sn/Li/MgO, uma apresentando uma adsorção forte e a outra uma adsorção fraca. A adsorvida fortemente foi caracterizada por interagir com as fases Li_2O e Li_2CO_3 presentes no catalisador e não apresentou atividade em relação ao acoplamento do metano, enquanto que as espécies fracamente adsorvidas mostraram estar envolvidas na conversão direta do metano a CO_2 . Por outro lado, o Sn/Li/MgO apresentou dois tipos diferentes de oxigênio presentes no reticulado, um sendo responsável pela ativação do metano para a formação de radicais metila e o outro pela conversão direta do metano a CO_2 .^[50] Porém, é necessário ser feita uma identificação real dessas espécies, visto que a falta de dados relevantes pode acarretar em alguma superestimação da reatividade das mesmas. Por exemplo, tem sido reivindicado que o ânion superóxido

O_2^- poderia ser um bom candidato para ativar a ligação C-H.^{[11][21][55]} Essa suposição pode ser questionada já que SAWYER e VALENTINE^[18] mostraram que tal íon não pode ser considerado como super reativo, e que, além disso, não há nenhuma indicação que sugira que este íon possa ser formado na temperatura do AOM.

SPINICCI *et al.*^[55] mostraram que o catalisador do tipo perovskita ($LaAlO_3$ substituídos como metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos) apresentou dois tipos de espécies de oxigênio na superfície, um apresentando uma ligação mais fraca no reticulado (O^-) e levando a formação de óxidos de carbono, e o outro com uma ligação mais forte (O^{2-}) responsável pela formação dos hidrocarbonetos etano e eteno. Através da diluição dos reagentes (CH_4 e O_2), ou seja, utilizando-se a mesma razão molar entre os reagentes, porém, reduzindo em aproximadamente três vezes as suas pressões parciais, foi verificada a existência de limitações difusionais na reação de AOM. A difusão do oxigênio da fase gasosa para a superfície do catalisador mostrou afetar fortemente a reação de oxidação total, enquanto que essa difusão pareceu não ser importante para a formação de etano e eteno, o que confirma que duas reações distintas na superfície do catalisador ocorrem para a formação de óxidos de carbono e para a formação de etano e eteno em catalisadores do tipo perovskita, enfatizando a idéia de que diferentes espécies de oxigênio podem desempenhar diferentes funções no AOM.

Muitos experimentos adicionais e trabalhos teóricos ainda continuam sendo feitos para esclarecer esta questão a respeito das espécies ativas de oxigênio, embora recentes progressos alcançados por técnicas cinéticas têm estreitado fortemente as idéias formalizadas através das equações (4.23)-(4.27).^[2]

4.3 Formação de Etano

Embora outros intermediários como espécies de carbênio possam contribuir para a formação de uma pequena quantidade de produtos etano e eteno, é bem aceito que o etano é formado como um produto primário pela combinação de dois radicais metila, possivelmente na presença de um terceiro composto (gás inerte ou moléculas de metano) devido ao requerimento energético.^{[32][48][54][55][57][58][67]} Uma questão importante que ainda permanece em debate é se esta reação ocorre na superfície do catalisador ou na fase gasosa, já que este fato pode modificar completamente a maneira de implementar os catalisadores de AOM em estudos de engenharia.^{[2][54]}

Alguns estudos realizados em reator TAP trouxeram resultados interessantes a respeito da formação de etano.^{[28][47]}

Foi observado^[47] que os radicais metila são detectados na saída do reator essencialmente sob o regime de difusão de Knudsen (em torno de 68% de metano convertido) e que quando a concentração de radical metila diminui sob altas pressões da fase gasosa, a concentração de C₂ (etano+eteno) aumenta. Este comportamento intensifica fortemente a hipótese de que o etano e o eteno são derivados do acoplamento dos radicais metila. E adicionalmente, o acoplamento é favorecido quando as colisões gasosas são aumentadas (i.e., para um regime de difusão viscoso), o que tende a demonstrar que o acoplamento dos radicais metila acontece em fase gasosa e não na superfície, o que está de acordo com os resultados de Feng *et al.*^{[29][30]}

Em relação à formação dos produtos C₂, a ausência de eteno na saída do reator, no regime de Knudsen, também confirma que o eteno deriva principalmente de uma desidrogenação subsequente do etano, como previamente deduzido por vários estudos.^{[47][50][57][58]}

4.4 Formação de Dióxido de Carbono

Como estabelecido por LUNSFORD^[15], o processo de AOM é amplamente limitado pela formação de CO₂ (perda de atividade e de produção de calor), devido a isso, é de grande importância entender qual é o tipo de reação que está envolvida nesta(s) rota(s) não seletiva(s). O principal problema referente a isso é que a produção do CO₂ pode ser proveniente tanto da combustão direta do metano, da subsequente combustão dos hidrocarbonetos C₂ (etano e eteno), quanto da oxidação do próprio CO.^{[49][33][54][64]}

ITO *et al.*^[24] propuseram que o radical metilperóxido (CH₃O₂) pode ser uma importante fonte para a formação de óxidos de carbono, onde este radical é produzido pela seguinte reação de adição:



Cálculos feitos^{[73][74]} para medir a constante de equilíbrio desta reação mostraram que quantidades significativas do radical metilperóxido poderiam estar

presentes nas condições experimentais utilizadas na reação de AOM. Esta espécie também foi detectada por ESR^[19], porém em temperaturas mais baixas que as empregadas na reação de AOM. No esquema proposto por ITO *et al.*^[24], os óxidos de carbono são produzidos pelas seguintes reações:



Nos estudos feitos por NELSON *et al.*^[22] foi mostrado que há uma inconsistência no mecanismo envolvendo reações puramente homogêneas com o radical metilperóxido na produção de CO e CO₂, indicando que deve haver a participação da superfície do catalisador na formação dos óxidos de carbono.

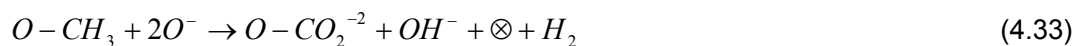
Foi sugerido também^[49] que a oxidação não seletiva do CH₃ pode ocorrer na fase gasosa formando os radicais metóxidos (CH₃O•). Porém, MIMS *et al.*^[53] mostraram que os radicais metila são relativamente não reativos com o O_{2(g)}, onde a adição inicial metila-O₂ é instável nas temperaturas do AOM, rompendo-se em seguida e dando origem novamente ao radical metila e a molécula de O_{2(g)}. Entretanto, nos estudos *in situ* realizados por LACOMBE *et al.*^[47] no DRIFT com catalisadores baseados em óxidos de Lantânio, foram detectados traços dos radicais metóxidos nas condições da reação de acoplamento oxidativo do metano, indicando, desta forma, que a formação destes radicais deve ser resultante da colisão do radical metila com a superfície do catalisador e não através da sua oxidação na fase gasosa.

Uma ferramenta útil para identificar as rotas principais do CO₂ é o traço isotópico dos mecanismos do carbono (¹²C → ¹³C) ou do oxigênio (¹⁶O → ¹⁸O).^[2] Através da adição de ¹³C₂H₆ e de ¹³C₂H₄ na mistura reacional, NELSON e CANT^[33] mostraram claramente que o etano e o metano competem pelos mesmo sítios nas reações de oxidação. A origem da formação do CO₂ (C₁ ou C₂) dependerá, dessa forma, da pressão relativa dos hidrocarbonetos no leito catalítico, i.e., das condições da reação (temperatura, rendimento espaço-tempo, pressão *etc.*). Foi observado que em temperaturas abaixo de 750°C, a maior parte do CO₂ é proveniente da oxidação direta do metano e não da oxidação subsequente de hidrocarbonetos maiores.^[33] Até o presente momento, o mecanismo de oxidação direta tem sido considerado por

corresponder, mais provavelmente, à oxidação dos radicais metila provenientes da ativação do metano.^[47]

Em experimentos^[46] conduzidos no SSITK foram analisadas as respostas transientes do dióxido de carbono quando foi realizada a troca $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ no catalisador de óxido de lantânio, nas condições da reação de AOM. Foi revelado, nesses experimentos, que os átomos de oxigênio das moléculas de dióxido de carbono (C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ e C^{18}O_2) estavam sempre em equilíbrio estatístico na saída do reator, mas que as moléculas de oxigênio ($^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ e $^{18}\text{O}_2$) apresentavam variações. Essa diferença isotópica na composição de ambos os gases, CO_2 e O_2 , exclui qualquer processo gasoso de oxidação dos radicais metila para a formação de CO_2 . Neste sentido, a troca isotópica observada para o CO_2 indica que este é formado na superfície do catalisador, onde há uma mistura dos átomos ^{18}O e ^{16}O . Além disso, é esperado que o CO_2 interaja com a superfície formando espécies transientes de carbonatos^[46]. Desta forma, provavelmente, as moléculas de CO_2 , uma vez formadas, devem passar por vários processos de dessorção e re-adsorção antes de saírem do reator.^[46]

MARTIN e MIRODATOS^[2] propuseram um processo para a oxidação total do metano onde os radicais metila reagem com os átomos de oxigênio com baixo número de coordenação presentes na superfície do catalisador gerando íons metóxidos, que seguido por etapas de oxidação resultam em grupos carbonáceos, que ficam em equilíbrio com o dióxido de carbono gasoso.



* (i.e., centros v'_o , vacância de oxigênio com um elétron) formados na equação (4.32) poderiam reagir com o oxigênio molecular de acordo com as equações (4.24)-(4.26) formando as espécies ativas de oxigênio O^- que são necessárias para a equação (4.33). \otimes simboliza uma vacância do íon oxigênio e O_{bc}^{2-} , significa um sítio de oxigênio com baixa coordenação.

Devido à alta reatividade dos sítios de oxidação propostos, uma reação similar é esperada entre os radicais etila, provenientes da ativação do etano, e as espécies ativas de oxigênio presentes na superfície do catalisador; esta reação deveria ser levada em conta na competição para a oxidação total entre o metano e o etano, como já mencionada NELSON *et al.*^[33] ^[2].

4.5 Reações Secundárias

A química envolvida nas reações secundárias é examinada com base em duas séries de dados presentes na literatura:^[2]

- (i) a primeira está relacionada com os experimentos realizados nas condições reais de reação de AOM (mistura gasosa CH_4/O_2) com adição de uma mistura dos produtos da reação (etano, eteno, CO *etc.*), preferencialmente como compostos marcados. O primeiro objetivo é mostrar se os produtos finais (CO , CO_2 , eteno, propano, propeno, H_2 , H_2O) são produzidos por reações primárias ou secundárias. Adicionalmente, outros fatores são considerados, tais como a maneira como as reações ocorrem (puramente reações em fase gasosa, hetero-homogênea, puramente reações heterogêneas) e o grau de interação entre as reações primárias e secundárias.^[2]
- (ii) a segunda relata as reações que são realizadas separadamente envolvendo mistura de gases tais como $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$, CO/O_2 *etc.* tanto em reatores vazios ou em presença de catalisador, sem ser levada em consideração a interação entre as reações primárias e secundárias (a competição pelos mesmos sítios *etc.*). A proposta principal deste tipo de experimento é obter informação sobre os possíveis mecanismos das reações secundárias que podem ocorrer no acoplamento oxidativo do metano, sem considerar se estas acontecem ou não nas atuais condições da AOM (concentração de reagentes, temperatura, pressão, vazão *etc.*).^[2]

São considerados a seguir sucessivamente os seguintes pontos: a identificação das reações secundárias e o seu modo (homogêneo, hetero-homogêneo, heterogêneo) nas condições do AOM; e a química das reações secundárias.

4.5.1 Identificação das Reações Secundárias e o seu Tipo

4.5.1.1 Etano a Eteno

A co-alimentação de etano com metano sobre o catalisador Li/MgO a 800°C resulta em uma diminuição da conversão do metano e em um aumento da concentração de eteno^[31] sugerindo que a fonte mais provável para a produção do eteno é o etano. Evidências mais diretas para essa conclusão foram fornecidas por outros três tipos de experimentos:

(i) *Medição das seletividades primárias pela extrapolação de conversão zero:* por exemplo, sobre uma mistura de óxido de Mn-Mg a 800°C^[70], o C₂H₆ e o CO₂ são os únicos produtos relevantes; com o aumento da conversão, o eteno vai sendo formado e a razão C₂H₄/C₂H₆ aumenta com a conversão. Sobre os catalisadores Li/MgO^[71] e Na/NiTiO₃^[35] também foi observado que a razão C₂H₄/C₂H₆ aumentou em reciprocidade ao aumento do tempo de contato do gás (velocidade espacial por tempo). Para estes casos, entretanto, a extrapolação para zero de conversão não fornece o valor zero. Uma investigação detalhada^[72] com uma série de catalisadores (MgO, Li/MgO, La₂O₃, Li/La₂O₃, Sm₂O₃ e Li/Sm₂O₃) indicou que em uma conversão de aproximadamente 1%, o eteno e etano são os primeiros produtos da reação, mas a altas conversões, eteno é produzido predominantemente a partir de reações secundárias do etano.

(ii) *Pela composição de etano e eteno a partir de misturas CH₄/CD₄:* quando é reagida a mistura CH₄/CD₄/O₂ sobre MgO dopado com Li, o C₂H₆, o CD₃CH₃ e o C₂D₆ são os únicos etanos detectados e o C₂H₄, o CD₂CH₂ e o C₂D₄ os únicos etenos.^{[22][32]} A concentração relativa de etano e eteno estava de acordo com a calculada a partir da concentração relativa de CH₃ e CD₃ determinada pelo efeito cinético isotópico. Adicionalmente, isso sugere que o eteno é principalmente produzido pela conversão do etano em fase gasosa, já que a reação de abstração em fase gasosa para formar os radicais etila e a posterior reação destes radicais para formar o eteno preserva a distribuição isotópica observada experimentalmente. A participação da superfície, entretanto, não pode ser excluída.^[32]

(iii) *Pela medida do teor de ¹³C em C₂H₆ e em C₂H₄ quando é adicionada pequena quantidade de ¹³C₂H₆ na mistura CH₄/O₂:* se a principal fonte de eteno é o etano, então o teor de ¹³C de ambos os hidrocarbonetos deve ser o mesmo. Sobre o

catalisador de Li/MgO isto é de fato observado^[33], confirmando que as reações secundárias do etano são responsáveis pela formação do C₂H₄.

4.5.1.2 Hidrocarbonetos C₂ a CO_x

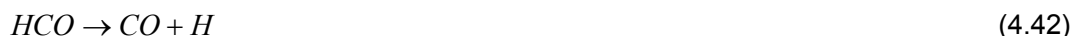
A adição de etano e eteno com carbonos marcados ¹³C na alimentação CH₄/O₂ sobre o catalisador Sm₂O₃ resultaram na formação de ¹³CO_x. A quantidade de CO_x marcado (sobre Sm₂O₃, x=1) obtido foi maior do que a quantidade de hidrocarbonetos na mistura inicial, sugerindo fortemente que nestas condições CO é principalmente derivado dos produtos C₂ em relação ao CH₄. Estudos similares realizados por Nelson e Cant^[32] em catalisadores de Li/MgO revelaram que a 740°C cerca de 30-60% do CO_x é proveniente da subsequente oxidação de hidrocarbonetos C₂. Além disso, a adição de ¹³C₂H₄ na mistura reacional resulta em uma maior produção de CO_x do que a quantidade obtida deste óxido quando há a adição de uma concentração equivalente de ¹³C₂H₆.^[33] Esse resultado é uma prova de que o CO_x é originado principalmente da oxidação do eteno e que a oxidação do etano para a formação do eteno deve ser um pré requisito para a oxidação dos hidrocarbonetos C₂. Sob temperaturas mais elevadas (780°C), a porcentagem de CO_x é predominantemente devida a oxidação do C₂ para ambas as adições de ¹³C₂H₄ e de ¹³C₂H₆. Entretanto, a baixas temperaturas (670°C - 680°C), a formação de óxidos de carbono está muito pouco relacionada às oxidações subseqüentes do etano e eteno.^[32] Dois mecanismos para a oxidação do C₂ foram propostos por NELSON e CANT^[33]: a competição com o metano pelo oxigênio e a produção de CO_x em uma reação assistida pela superfície, e a competição pelo radical CH₃.



E o radical propila, C₃H₇, produzido, se decompõe facilmente formando o propeno, C₃H₆:



O monóxido de carbono é produzido por reações posteriores do radical C_2H_3 :



O monóxido de carbono é formado também por reações adicionais do HCHO.

4.5.1.3 Monóxido de Carbono a Dióxido de Carbono

NELSON e CANT^[32] mostraram que com o catalisador Li/MgO, a adição de $^{13}C_2H_6$ ou $^{13}C_2H_4$ na mistura reacional CH_4/O_2 , em $T = 672^\circ C - 780^\circ C$, as frações de ^{13}C em CO e em CO_2 são quase as mesmas: a representação gráfica da fração $^{13}CO_2/CO_2$ contra a fração $^{13}CO/CO$ fornece um fator de correlação de 0,8. Um fator de correlação igual a unidade corresponderia a uma situação onde o CO é o produto primário e o CO_2 tendo origem na oxidação do CO. O desvio em relação à unidade do fator de correlação foi atribuído a erros sistemáticos na análise pelo FTIR (*Fourier Transform Infrared*), ou a existência de um mecanismo direto para a produção de CO_2 o qual poderia não envolver o CO como intermediário. MARTIN e MIRODATOS^[2] acreditam que este último mecanismo corresponde a uma direta conversão do metano sobre o catalisador (mais provavelmente via oxidação dos radicais metila na superfície). O restante do CO_2 poderia ser proveniente da oxidação dos hidrocarbonetos C_2 em CO e a subsequente oxidação deste em CO_2 .

Obviamente experimentos similares realizados em outros catalisadores e sob as mesmas condições de operação são necessários para estabelecer mais firmemente as conclusões admitidas acima.

A respeito da oxidação do CO em CO_2 ainda não está definitivamente claro se ocorre de forma homogênea ou catalítica. Foi mostrado por MIRO *et al.*^[35] que em condições experimentais padrão, a oxidação em fase gasosa do CO começa em $850^\circ C$. Desta forma eles descartaram a hipótese de uma reação puramente gasosa em temperaturas abaixo de $850^\circ C$. Com base nas observações de que a oxidação em fase gasosa de hidrocarbonetos resulta principalmente na formação de CO enquanto que o CO_2 é observado apenas na presença do catalisador Li/MgO, pode ser afirmado

que a superfície do sólido desempenha um papel importante. Entretanto, o tipo exato da reação (hetero-homogêneo ou puramente catalítico) ainda não está claramente definido.

4.5.1.4 Formação de Hidrogênio

As possíveis rotas de produção de hidrogênio incluindo a desidrogenação do etano, a reação de deslocamento de gás d'água (*water gas shift*), decomposição de formaldeído ou outros oxigenados, e as reações de reforma a vapor foram revisadas por HUTCHING *et al.*^[42] Em um estudo sobre a formação de hidrogênio em reação de desidrogenação oxidativa do etano (ODHE -*Oxidative Dehydrogenation of Ethane*) sobre os catalisadores de Li/MgO e Li/Na/MgO após a adição de água e dióxido de carbono, SWAAN *et al.*^[43], concluíram que o hidrogênio e o monóxido de carbono não são produzidos pela reforma a vapor nem pela reforma do dióxido de carbono com etano ou pela reação de deslocamento de gás d'água; o que sugere que eles são formados diretamente pelas espécies de etóxidos presentes na superfície do catalisador.

Através da análise feita sobre as reações secundárias, pode ser concluído que nas condições atuais de reação vários pontos parecem estar bem estabelecidos, independentemente da natureza do catalisador:

- a formação do C_2H_4 resulta principalmente das reações secundárias do etano.
- em temperaturas baixas, oxidação total (CO_2) está muito pouco relacionada à oxidação do C_2 , e com o aumento da temperatura as fontes de CO_x são provenientes predominantemente da oxidação do etileno e da oxidação eteno + etano.
- se as reações ocorrem em fase gasosa, em regime hetero-homogêneo ou em modo puramente catalítico, isso ainda permanece como sendo uma questão que precisa ser demonstrada experimentalmente.

4.5.2 Química das Reações Secundárias

O acoplamento oxidativo do metano a etano é acompanhado pela subsequente

conversão deste em eteno e em CO_x, que é indesejado. Foi visto anteriormente, que o tipo de reação (homogênea, hetero-homogênea ou catalítica) nas atuais condições do acoplamento oxidativo do metano ainda não está elucidado claramente. Pode ser antecipado, entretanto, que isso depende primeiramente da temperatura da reação; desta forma, quando a temperatura é aumentada, as reações passam de puramente catalítica para um regime hetero-homogêneo e finalmente a forma homogênea.^[2] Porém, como há um complexo processo entre os radicais da fase gasosa e a superfície do sólido, abaixo os comentários a respeito do modo como as reações ocorrem são feitos brevemente em relação a fase gasosa e à química de superfície.

4.5.2.1 Reações em Fase Gasosa

Em fase gasosa, o eteno pode ser formado através do etano por meio de duas reações:^{[2][75]}



$$\Delta H_{800^\circ C} = +145,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{800^\circ C} = -103,9 \text{ kJ/mol}$$

A química dessas duas reações já foi extensivamente discutida.^[10] Outra possibilidade de reação em fase gasosa envolve a reação do etano com o CO₂^[75]: uma desidrogenação seletiva do etano pelo CO₂ que pode ser descrita como:



$$\Delta H_{800^\circ C} = +180,2 \text{ kJ/mol}$$

Da mesma forma que a reação (4.32) a reação (4.44) também é um processo endotérmico e ocorre a elevadas temperaturas (a energia livre de Gibbs é zero a 800°C).^[2]

MARTIN e MIRODATOS^[2] consideraram, a princípio, a reação (4.44) como sendo uma rota possível tendo-se como base os trabalhos que relataram que os

catalisadores de Fe-Mn são efetivos na desidrogenação do etano pelo CO₂. Entretanto, em uma série de experimentos em branco, foi mostrado que a conversão e seletividade para o eteno não foram quase modificados quando (i) o catalisador foi removido, (ii) o CO₂ foi substituído por um gás inerte. Isso sugere que a desidrogenação térmica do etano da fase gasosa é provavelmente responsável por esse desempenho, independente da presença do CO₂ ou do catalisador.

4.5.2.2 Processo Hetero-Homogêneo em Reações Secundárias

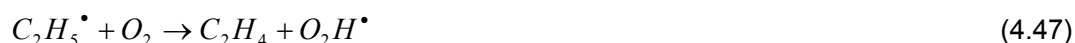
Formação do radical etila: O primeiro mecanismo de reação no acoplamento oxidativo do metano em catalisadores não redox como o Li/MgO ou o La₂O₃ envolve a formação de radicais metila sobre o catalisador. Os sítios responsáveis por esta transformação podem também ser ativos para transformar etano em radicais etila.^{[2][33]} Considerando-se que isto é verdade e que a quebra da ligação C-H é a taxa determinante como sugerido pelos efeitos isotópicos, a taxa de conversão do etano deve ser maior que a taxa de conversão do metano (a energia da ligação do C-H do etano e do metano é de 98 kcal/mol e 104 kcal/mol, respectivamente), o que é de fato observado quando se é feita uma comparação entre as conversões oxidativas do etano e do metano em experimentos separados.^{[2][76][77][78]}

Uma outra evidência indireta da formação de radical etila é a presença de hidrocarbonetos C₄ (butano e buteno) nos produtos de reação quando a mistura C₂H₆/O₂ é reagida sobre o catalisador Li/MgO em temperaturas maiores que 600°C.^{[44][45]} Isso revela a ocorrência de um processo de dimerização do C₂ que é típico de uma formação de radical etila. Uma prova mais convincente da formação do radical etila está baseada na observação direta deste na saída do reator pelo MIESR (*Matrix Isolation Electron Spin Resonance*) com o catalisador de Li/MgO a 620°C e 525°C.^[79]

Pode ser concluído, assim, que a primeira reação envolvida na desidrogenação oxidativa do etano sobre Li/MgO é a transformação do etano, assistida pela superfície, em radicais etila.

Liberação do radical etila. A detecção *in situ* dos radicais etila na fase gasosa sobre Li/MgO pelo MIESR^[79] sugere fortemente que uma vez formado, os radicais são liberados para a fase gasosa, pelo menos parcialmente. Com o objetivo de testar a validade dessa hipótese (formação do radical etila assistida pela superfície seguida

pela subsequente liberação deste na fase gasosa), o comportamento dos óxidos de terra rara nas reações de AOM e de desidrogenação oxidativa do etano foi comparado.^{[77][78][80]} Nestes experimentos foram considerados que o destino e o tempo de vida dos radicais metila e etila são diferentes. A reação de acoplamento dos radicais metila na fase gasosa mostrou ser a rota mais importante. Em contraste, a dimerização dos radicais etila é muito menos frequente quando comparada à conversão a eteno de acordo com as seguintes reações em fase gasosa:



Se for considerado (i) que a origem principal da oxidação total está na colisão dos radicais com a superfície do sólido (esta hipótese foi primeiramente expressada por IWAMATSU *et al.*^[81] e suportada por vários dados presentes na literatura que mostram que, superfícies com grande área são prejudiciais a seletividade do C₂ no AOM), (ii) e que os óxidos de terra rara com diferentes graus de oxidação (3+ e 4+), tais como os óxidos de Ce, o Pr e o Tb, são altamente ativos para a intensa oxidação dos radicais alquilas^[82], pode ser antecipado que a seletividade em relação ao eteno na reação de desidrogenação oxidativa do etano é menos sensível a natureza do óxido de terra rara do que a seletividade em relação aos hidrocarbonetos C₂ no AOM.

4.5.2.3 Reações Catalíticas

O principal hidrocarboneto formado pelo AOM é geralmente o etano, enquanto que o eteno é o produto preferencial. Há um interesse considerável em investigar meios de aumentar o rendimento de eteno em detrimento do etano. Como visto anteriormente, catalisadores típicos de AOM trabalham a elevadas temperaturas, e a reação de desidrogenação oxidativa do etano ocorre tanto em regime puramente homogêneo (fase gasosa), quanto em um regime hetero-homogêneo. Apesar dos esforços feitos durante as últimas duas décadas, os rendimentos em C₂ (etano + eteno) sobre os melhores catalisadores de AOM não excederam 25% provavelmente devido à ocorrência das reações em fase gasosa.^[2] VEDENEEV *et al.*^[48] propuseram um modelo matemático que foi aplicado em uma ampla faixa de condições experimentais (variando temperatura e pressão), considerando um máximo de taxa de geração de radicais metila, com o objetivo de verificar o aumento de produção de

compostos C_2 , porém, o valor de rendimento obtido não excedeu ao limite de 22%, ficando ainda um pouco abaixo do limite máximo já observado de 25%.

O complexo equilíbrio entre a necessidade de oxigênio gasoso na ativação catalítica e seu prejudicial papel na oxidação da fase gasosa contradiz a noção de tratar o catalisador como sendo simplesmente um gerador de radicais metila. O número de interações adicionais que ocorre entre a fase gasosa e a superfície do catalisador merece mais atenção devido a íntima ligação entre as reações heterogêneas e homogêneas. Além de desempenhar a função de geração de radical metila, algumas pesquisas têm indicado também que o catalisador serve como um eliminador de radical.^{[64][65]} A remoção de espécies danosas/benéficas da fase gasosa pode significativamente alterar a trajetória de conversão/seletividade.^[64]

SU *et al.*^[64] através de um modelo matemático, tentaram determinar se realmente existe um limite máximo de rendimento para a reação de acoplamento oxidativo do metano. As equações do modelo foram solucionadas com o auxílio do pacote computacional CRESLAF. Ao invés de fixar os parâmetros químicos de superfície para um catalisador em particular, foi computado o rendimento da reação de AOM para uma faixa de possíveis catalisadores. O ciclo catalítico considerado consistia de um pequeno número de reações elementares, minimizando, dessa forma, a dimensão da área de exploração. Em cada caso, as taxas de reação de superfície benéficas foram colocadas no limite máximo que poderiam ser alcançadas fisicamente. Se por um lado existem grandes incertezas nos valores assumidos, em relação às taxas, que são derivados dos parâmetros cinéticos, por outro, alguns limites referentes ao desempenho do catalisador são bem conhecidos (e.g. as energias de adsorção e dessorção do oxigênio nos óxidos metálicos e a influência da difusão nas taxas de reação). A termoquímica de superfície fornece imediatamente um limite a respeito das cinéticas das reações. Mesmo que seja possível sintetizar um catalisador onde todas as taxas de reação desejadas são maximizadas e todas as espécies de superfície apresentem uma ótima termoquímica, o rendimento do AOM ainda poderá ser restringido pelos limites da termodinâmica fundamental e de transporte. No modelo utilizado foram incluídas as principais reações de eliminação de radicais peróxidos, visto que essas espécies parecem facilitar os mecanismos de oxidação total na fase gasosa, sendo considerado, portanto, que catalisadores de AOM possuem habilidade para eliminar tais radicais.^[64]

Como o objetivo^[64] era o de alcançar o limite máximo de rendimento do AOM, as reações heterogêneas que contribuem para a oxidação total têm que ser limitadas.

Talvez os exemplos mais críticos dessas oxidações indiretas envolvam as reações secundárias do etano e do eteno. A abstração do hidrogênio destas espécies mediada pela superfície resulta na formação de radicais que se degradam na fase gasosa formando as espécies CO_x . Mesmo em circunstâncias ideais, essas reações são provavelmente inevitáveis e desempenham um importante papel no limite do rendimento do AOM.^[64]

Uma outra observação feita por SU *et al.*^[64] foi que, do ponto de vista energético, é esperado que a colisão de radicais metila com o catalisador favoreça a formação de espécies metóxidos. Esses intermediários são observados em reações de baixa temperatura envolvendo metano e metanol. Em estudos *in situ* conduzidos no DRIFT com catalisadores de lantânia, entretanto, foram detectadas apenas pequenas quantidades destas espécies nas condições da reação de AOM. Desta forma, foi considerado que os metóxidos na superfície são instáveis a elevadas temperaturas, se dissociando ou sendo submetidos a rápidas degradações. Algumas evidências são fornecidas através da examinação das rotas de degradação dos metóxidos em reações de oxidação parcial a baixas temperaturas. Estudos realizados por LI *et al.*^[66] *in situ* no DRIFT a respeito da decomposição e adsorção dos produtos do metanol e do formaldeído em CeO_2 mostraram que as espécies metóxidos se degradam na seguinte sequência:



O formaldeído na superfície é um intermediário neste processo. Em certos casos, esta sequência aparece terminando antes da formação do carbonato. Catalisadores seletivos de oxidação parcial do metano tal como o MoO_3/SiO_2 convertem o metano a formaldeído com alta seletividade sem qualquer evidência de carbonato na superfície. Sob condições ideais no modelo assumido por SU *et al.*^[64] foi considerado que os metóxidos na superfície são convertidos a formaldeído, e este é rapidamente dessorvido, sem a formação de carbonatos. Por fim, com todas as considerações feitas para esse modelo, o rendimento global máximo que pôde ser alcançado para a reação de acoplamento oxidativo do metano foi de 28%, o que está um pouco acima do limite máximo até então encontrado por resultados experimentais.

THORSTEINSON *et al.*^[83] propuseram que a formação do eteno é proveniente da decomposição em superfície de intermediários etóxidos sobre os catalisadores de Mo-V-NbO. Esta proposta considerou como base o fato de que o etanol em ausência de oxigênio reage com o sólido fornecendo uma mistura de etano e eteno. A formação

de eteno é também observada na ausência de oxigênio na fase gasosa, o que sugere fortemente que a reação ocorre em um processo puramente catalítico e que o oxigênio da rede deve estar envolvido nos mecanismos da reação.^[83]

De acordo com OTTANA *et al.*^[84], a ativação do etano sobre os catalisadores Cd/Zeólita procede via uma quebra heterolítica deste hidrocarboneto resultando em $C_2H_5^+$ e H^- sobre o Cd^{2+} isolado e átomos de oxigênio provenientes da zeólita situados próximos do cátion Cd^{2+} , formando ânions etóxidos:



As pontes Cd-O-Cd poderiam ser responsáveis pela oxidação total.^[84]

Sobre óxidos não reduzíveis o mecanismo de ativação do etano poderia ser diferente: esse mecanismo envolveria a formação do radical etila seguido por uma subsequente dessorção na fase gasosa de acordo com duas possíveis rotas discutidas já anteriormente para o caso do metano. Também com uma quebra homolítica, como se segue.^[2]



Ou uma ativação heterolítica sobre um par de íons, $O^{2-}-M^{n+}$, seguida pela reação de ânions etila com o oxigênio molecular resultando em radicais etila e ânions superóxidos de acordo com:^[2]



Estas rotas alternativas do etano podem ser discutidas em termos similares aquelas para a ativação do metano; como um problema de fato, a competição pela adsorção entre metano e etano tende a provar que os mesmos sítios estão envolvidos na ativação de ambos os hidrocarbonetos.^[2]

Como proposto para os radicais metila, pode ser especulado que a seguinte química de superfície está envolvida na subsequente colisão dos radicais etila com a

superfície, conduzindo a sua oxidação:^[2]



As equações acima, sendo consideradas plausíveis, mas não demonstráveis, pode dar uma idéia sobre a química de superfície não conhecida envolvida na reação de desidrogenação oxidativa do etano: ânions etóxidos podem ser transformados tanto em eteno como em ânions hidroxílicos, fornecendo um mecanismo seletivo adicional, ou em CO_x.^[2]

Com a previsão de uma maior disponibilidade de gás natural em relação ao petróleo é possível que no futuro próximo o acoplamento do metano venha se tornar economicamente viável, podendo provocar um grande impacto sobre o atual processo de craqueamento da nafta do petróleo. Além da grande importância industrial, o acoplamento do metano tem despertado um interesse acadêmico devido a enorme variedade de catalisadores constituídos de óxidos simples ou combinações complexas que permitem um vasto campo para o estudo de mecanismos e cinética de reação, para a aplicação de diversas técnicas de caracterização e para a obtenção de novos sistemas catalíticos.^[13]

A obtenção de catalisadores estáveis nas elevadas temperaturas exigidas pela reação (600°C a 900°C) e com maiores rendimentos em hidrocarbonetos C₂ são os principais problemas para a viabilização de um processo comercial. Por isso, existe um grande interesse na busca de novos catalisadores.^[13]

4.6 Efeito das Condições Reacionais no AOM

O efeito da temperatura no acoplamento oxidativo do metano foi largamente estudado nos últimos tempos em um enumerável número de catalisadores.^[85] Uma das características desta reação está no aumento da conversão do metano e seletividade em C₂ e da formação de eteno em detrimento do etano com o aumento da temperatura.^{[2][54][85]} Este comportamento é esperado uma vez que a energia de ativação para a formação do eteno é maior do que aquela para a formação do etano que, por sua vez, é maior que a energia para a formação do CO_x. Porém, nos

experimentos conduzidos por KONG *et al.*^[67] o aumento da temperatura resultou em uma diminuição da seletividade em C₂ e em um aumento na formação de óxidos de carbono para o catalisador de LiSbTe₂. A temperatura para um máximo de seletividade é específica para cada catalisador e depende da pressão parcial dos reagentes assim como dos padrões de mistura desses reagentes os quais são diferentes em vários tipos de reator.^[85]

A pressão parcial dos reagentes exerce também uma grande influência sobre os produtos de reação. A pressão parcial do oxigênio (CH₄-O₂ ≥ 2-3) limita a conversão do metano devido a estequiometria, o que determina também a seletividade e, conseqüentemente, a liberação de calor.^[85] Com o aumento da relação metano/oxigênio, ocorre um aumento na seletividade em C₂ e diminui a conversão de metano, com o rendimento atingindo um máximo em CH₄/O₂ igual a 2.^[85] A dependência do rendimento dos produtos C₂ em relação as pressões parciais dos reagentes segue a mesma dependência existente para a conversão do metano, o que significa dizer que altos rendimentos em C₂ são alcançados em maiores conversões de metano.^[85] Desta forma, baixas razões metano/oxigênio são necessárias para que seja possível alcançar altas conversões de metano e elevados rendimentos em C₂. Por outro lado, quando a razão CH₄/O₂ diminui ocorre um aumento na relação C₂H₄/C₂H₆.^[54] Este resultado característico apresentado pela variação da razão metano/oxigênio foi observado também por KUS' *et al.*^[60] quando a reação de acoplamento oxidativo do metano foi conduzido com os catalisadores de La₂O₃ e Nd₂O₃. Adicionalmente, elevadas pressões parciais de oxigênio podem estar relacionadas ao favorecimento da formação de CO_x.^[54] Este efeito pode ser minimizado operando-se em condições limitantes de oxigênio ou em modo cíclico. A diminuição da seletividade dos produtos C₂ com o aumento da conversão do metano representa um obstáculo na tentativa de tornar a reação de acoplamento do metano em um processo economicamente viável.^[85]

KONG *et al.*^[67] conduziram a reação de acoplamento oxidativo do metano com alimentação também de vapor d'água (CH₄/O₂/H₂O). Foi observado que em presença de vapor a seletividade a C₂ foi aumentada consideravelmente acompanhada pela diminuição da conversão do metano. Além disso, os resultados mostraram também que a produção de óxidos de carbono diminuiu acentuadamente na presença de vapor, indicando que este inibe a formação de compostos CO_x. O papel do vapor na reação catalítica ainda requer mais pesquisas para ser entendido e pode estar relacionado à formação de espécies estáveis de hidroxilas na superfície ao invés de

espécies ativas de oxigênio, as quais estão mais relacionadas com produção de óxidos de carbono.^[67] Se por um lado a seletividade a C_2 é aumentada em presença de vapor, por outro, a razão C_2H_4/C_2H_6 é desfavorecida, apresentando uma queda.

O tipo de material usado nas paredes do reator pode exercer também uma grande influência sobre a seletividade. A grande maioria dos trabalhos utiliza reator de quartzo de forma tubular, cujo teste em branco a 600°C - 1000°C apresenta uma conversão muito baixa de metano para a formação de CO_2 . A alumina fundida parece ser também um bom material para esta reação, conforme alguns estudos. O uso de reatores de aço inoxidável leva a uma grande formação de CO_x . Pressões elevadas acentuam o efeito da parede do reator mesmo a temperaturas mais baixas. Alguns autores observaram uma conversão não catalítica do metano entre 10 bar e 100 bar e 300°C e 500°C com paredes de cobre, prata, aço inox, PTFE (politetrafluoretileno) ou vidro.^[13]

As reações homogêneas que ocorrem no acoplamento oxidativo do metano são muito sensíveis às condições de reação. A contribuição das reações em fase gasosa é maior em temperaturas mais elevadas. Porém, a pressões mais elevadas, estas reações tornam-se predominantes mesmo a temperaturas mais baixas.^[48] Em um outro trabalho, foi observado um aumento na relação C_2H_4/C_2H_6 e uma diminuição da seletividade em C_2 com o aumento da pressão de 3,5 bar para 16 bar, com grande aumento na formação de CO .^[13]

O efeito da pressão total é muito importante devido ao fato de ser um dos principais fatores na determinação do tamanho do reator. A elevadas pressões e nas condições necessárias para altas conversões de metano, a extensão das reações em fase gasosa é significativa, mesmo quando o reator é preenchido com um material inerte (SiC); EKSTROM^[86] relatou um aumento na taxa de conversão de metano de aproximadamente três vezes quando a pressão foi aumentada de 0,1 a 0,5 MPa. Entretanto, em um reator vazio e para uma dada conversão, a pressão não influenciou a seletividade a C_2 .^{[86][87]}

KUS'et al.^[60] mostraram também que a atividade catalítica pode variar em relação a velocidade espacial (*GHSC-Gas Hourly Space Velocity*) aplicado durante a reação. Para os catalisadores La_2O_3 e Nd_2O_3 , quando o GHSV foi modificado para estar situado em uma faixa de $500 \text{ cm}^3/\text{g.h}$ - $12000 \text{ cm}^3/\text{g.h}$, nenhuma mudança na conversão do metano e do oxigênio foi apresentada. Porém, com os catalisadores ZrO_2 e Nb_2O_5 , que já são conhecidos por apresentarem baixa atividade em relação à

reação de AOM, ocorreu uma rápida diminuição na conversão de ambos os reagentes (metano e oxigênio) com o aumento do GHSV.^[60] Por outro lado, para todos os catalisadores investigados (La_2O_3 , Nd_2O_3 , ZrO_2 e Nb_2O_5) foi observado algum aumento na seletividade a C_2 com o aumento do GHSV.^[60] E no caso dos óxidos com baixa atividade (ZrO_2 e Nb_2O_5) foi observado também um aumento na razão $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, o que indica uma queda na contribuição da desidrogenação oxidativa secundária do etano a etileno.^[60]

ZENG *et al.*^[54] mostraram que a seletividade a C_2 , o rendimento de C_2 e a razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, são também afetadas significativamente pela variação na vazão total, onde a seletividade e o rendimento aumentam com o aumento da vazão e a razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ aumenta com a diminuição da vazão. Esse aumento da razão de eteno em relação ao etano quando o tempo de contato é aumentado também é verificado por KONG *et al.*^[67], para o catalisador de LiSbTe_2 .

Devido à influência das reações em fase gasosa, o espaço vazio do reator após o leito catalítico também afeta a reação. Já foi mostrado que a desidrogenação homogênea do etano a eteno ocorre neste espaço quando todo o oxigênio já tiver sido consumido, porém na presença de oxigênio ocorre a oxidação total dos produtos. Além disso, uma melhor seletividade em C_2 com menor comprimento do forno é alcançada, devido a redução do volume aquecido do reator, evitando que os produtos da reação sofram oxidação completa a CO_x , via reações homogêneas.^[13]

Outro fator importante que deve ser considerado é a basicidade do catalisador, que é visto como uma pré-condição da capacidade catalítica, e, como já mencionada, é normalmente associada à clivagem heterolítica da ligação C-H no metano. Em alguns casos, uma correlação direta entre a basicidade e o desempenho catalítico foi observado. Existem também vários exemplos conhecidos onde a diminuição da basicidade se torna benéfica e previne a formação de carbonatos, que atuam como veneno para o catalisador, a partir do CO_2 produzido na reação de AOM. KUS'et *al.*^{[60][61][62]} mostraram que amostras de MgO com compostos de cálcio ou sódio exibiram um aumento na atividade catalítica no processo de AOM. As medidas confirmaram que quanto maior a quantidade dessas impurezas, mais forte é a basicidade do MgO , o que foi identificado como sendo o fator principal para as diferentes características apresentadas por este catalisador. Além da influência apresentada pela quantidade de impurezas (Na ou Ca), o tipo de gás presente na atmosfera usada na calcinação do MgO mostrou modificar tanto a basicidade quanto a performance do MgO no AOM.^[63] A calcinação com o oxigênio causou uma diminuição

tanto na basicidade quanto no desempenho do catalisador quando comparada com a calcinação conduzida com um gás inerte. Por outro lado, na investigação dos óxidos La_2O_3 , Nd_2O_3 , ZrO_2 e Nb_2O_5 , a calcinação com diferentes gases (O_2 , ar e N_2) não apresentou nenhuma influência na área superficial específica destes catalisadores.^[60]

CAPÍTULO 5

5. Materiais e Métodos

5.1. Preparação de Catalisadores

Foram preparados os catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO através da decomposição de nitratos como precursores, sendo a relação molar Li/Mg igual a 5% e Ce/Li igual a 10%, no caso do catalisador promovido. 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 lítio (99+% Acros Organics) e nitrato de cério amoniacal [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$] (99,99% Aldrich). Primeiramente foram feitas soluções aquosas com os sais precursores de cada catalisador separadamente. Essas soluções foram submetidas a aquecimento por duas horas a uma temperatura de 100°C sob agitação. Em seguida, os materiais passaram por uma secagem em torno de 110°C em estufa, por cerca de 16h e posterior calcinação em mufla através dos seguintes estágios: aquecimento até 120°C/0,5h, com taxa de 10°C/min, seguido por aquecimento até 400°C/1h, com taxa de 5°C/min e finalizando com aquecimento até 800°C/4h, com taxa de 5°C/min.

5.2. Análises de Caracterização

5.2.1. Área Específica (isoterma de BET – Brunauer, Emmett e Teller)

A análise de área específica foi realizada utilizando-se o método volumétrico, com adsorção de N_2 a 77 K no equipamento ASAP-2010 da Micromeritics. As amostras passaram primeiramente por um pré-tratamento a 300°C sob vácuo, para que fosse garantido que as superfícies dos sólidos estivessem limpas, isentos de qualquer outro gás adsorvido. Após o resfriamento foram realizadas as pesagens dos materiais e a obtenção das isotermas.

O método empregado tem como princípio a medição da fisissorção do gás N₂ sobre a superfície do catalisador na temperatura de liquefação do gás, onde, através da análise da isoterma pode ser determinado o volume da monocamada.

5.2.2. Análise Química por Absorção Atômica

O teor 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.

Para realizar a análise é necessário obter, primeiramente, uma curva de calibração em relação a um padrão da espécie a ser identificada. Foi utilizado para preparar a solução padrão o sal de lítio precursor de síntese dos catalisadores, o LiNO₃.

5.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases presentes nos catalisadores foi feita através da técnica de difração de raios-X, realizada com o uso do difratômetro da Rigaku, modelo Miniflex. A tensão da fonte foi de 30 kV e 15 mA, com radiação de Cu-K α , λ de 1,54184 Å (154,18 pm) e filtro de níquel. A aquisição de dados foi realizada no modo passo a passo, no intervalo angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, utilizando-se um tempo de contagem de 1 segundo e incremento de 0,05° por passo.

A difração de um feixe de elétrons ou de raios-X, por uma família de planos de distância reticular d_{hkl} , obedece a Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} = n\lambda \quad (5.1)$$

Onde θ_{hkl} é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

E através da equação de Scherrer é possível determinar os tamanhos dos cristalitos presentes nas fases identificadas nas amostras estudadas:

$$L_{hkl}(\text{\AA}) = \frac{0,89 \cdot \lambda \cdot 57,3}{\cos \theta_{hkl} \cdot FWHM(^{\circ})} \quad (5.2)$$

onde L_{hkl} é o comprimento dos cristalitos, λ é o comprimento de onda e FWHM é a largura do pico, da fase analisada, a meia altura.

5.2.4. Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)

A análise termogravimétrica estuda a variação de massa de uma substância em função de uma programação de temperatura, normalmente linear com o tempo. A curva resultante fornece informações a respeito da estabilidade térmica do material, da composição inicial e possíveis intermediários que tenham sido formados no decorrer do experimento. Enquanto que a análise térmica diferencial é uma técnica onde a temperatura da amostra é comparada com a de um material inerte utilizado como referência, à medida que avança o programa de aquecimento. Se houver liberação de calor, este causará um aumento temporário na temperatura da amostra em relação à temperatura do material de referência, originando um pico exotérmico no gráfico ATD. Por outro lado, processos em que há absorção de calor causarão uma diminuição temporária na temperatura da amostra, dando origem a um pico endotérmico.

Picos endotérmicos podem refletir as seguintes características: transição de fase, fusão, dessorção, desidratação, redução e certas decomposições. Já picos exotérmicos normalmente estão associados à cristalização, adsorção, oxidação, degradação oxidativa, óxido-redução e estado sólido.

O instrumento utilizado para as análises de termogravimetria (ATG) e térmicas diferenciais (ATD) convencionais foi o 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% de nitrogênio e 13% de oxigênio) com vazão total de 61 mL/min, taxa de aquecimento de 10 K/min, desde a temperatura ambiente até 1073 K.

Foram realizadas análises do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado e de seus sais precursores: nitrato de magnésio hexahidratado, nitrato de lítio e nitrato de cério amoniacal.

5.2.5. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na região de UV-visível

Os catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO foram analisados pela técnica de espectroscopia no UV-visível com reflectância difusa (DRS UV-vis). Além dos catalisadores, a técnica foi aplicada também para analisar os sais precursores calcinados utilizando o mesmo perfil de temperatura empregado para calcinar os catalisadores. Para a realização das análises foi utilizado o equipamento espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 5, equipado com acessório de refletância difusa da Harrick de geometria Praying Mantis. A taxa de varredura realizada foi de 1800 nm/min, na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm. E todas as amostras estavam expostas à atmosfera ambiente, sem aplicação de qualquer pré-tratamento.

A região de comprimentos de onda entre 200 nm - 400 nm é conhecida como ultra-violeta. A região do visível, compreendida entre 400 nm - 700 nm, é responsável pela cor das substâncias e objetos. A absorção da radiação ultra-violeta ou visível faz com que os elétrons da molécula irradiada fiquem excitados, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 10^{-8} s, sendo que, em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). A espectroscopia de absorção (transmissão) UV-Vis se refere à forma de emissão não radiativa, isto é, sem reemissão de luz.

Através desta técnica de caracterização é possível identificar o estado de coordenação das espécies presentes nos catalisadores. A intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de sólido de espessura ínfima é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma substância de referência não absorvente ou o próprio suporte (branco). A razão entre a intensidade luminosa espalhada do catalisador e a da referência é registrada em função do comprimento de onda, dando origem ao espectro de DRS. Ou seja, se a amostra for considerada infinitamente fina, a reflexão difusa da amostra (R_{∞}) é relacionada à uma absorção aparente (K) e à um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M) ou Kubelka-Munk (K-M):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (5.3)$$

Onde R_{∞} é igual à razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

5.2.6. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A análise de dessorção a temperatura programada avalia a interação e a força de adsorção entre a molécula sonda apropriada e a superfície de um catalisador. É uma técnica frequentemente utilizada para caracterizar o catalisador quanto à acidez ou basicidade de seus sítios ativos.

A unidade para a realização das análises de TPD consistiu de um microrreator de quartzo aquecido por um forno controlado por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados.

Foram feitas análises de TPD, nos catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO, para os seguintes gases: CO₂, H₂, NH₃, CH₄ e O₂.

O TPD de CO₂ foi realizado com o intuito de investigar a basicidade dos sítios dos catalisadores e suas respectivas forças. Foi empregada, para ambos os catalisadores, uma massa 0,1 g. As amostras passaram por uma etapa de pré-tratamento que consistia em um aquecimento até 800°C/0,5h com taxa de 10°C/min sob fluxo de 60 mL/min de 5% de O₂ /He. O objetivo do pré-tratamento foi garantir que a superfície do catalisador estaria isento de quaisquer outras espécies que pudessem interferir na análise. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo 60 mL/min de He. Em seguida, foi introduzido CO₂ puro, para a adsorção, com mesma vazão por um intervalo de 30 min, e readmissão de He para limpeza da superfície catalítica por 1 h. Finalizada a limpeza, o catalisador foi aquecido até a temperatura de 900°C com taxa de 20°C/min sob fluxo de He com vazão de 60 mL/min, onde é verificada, dessa forma, a dessorção do CO₂ adsorvido.

O TPD de H₂ foi realizado nos dois catalisadores com o propósito de avaliar se havia sítios metálicos nas superfícies dos materiais. As amostras passaram pelo

mesmo procedimento de pré-tratamento aplicado nas análises de TPD de CO_2 , seguido pela introdução de H_2 puro para adsorção e posterior limpeza da superfície com He (com fluxo de 60 mL/min) por 1 h. A etapa de análise da dessorção do gás foi feita também de forma idêntica à empregada no TPD de CO_2 , aquecimento até 900°C com taxa de 20°C/min sob fluxo de He com vazão de 60 mL/min.

O TPD de CH_4 seguiu o mesmo procedimento que os anteriores, porém, foi realizado também o TPD de CH_4 fazendo-se o pré-tratamento de amostras do catalisador Li/Ce/MgO com He puro. A finalidade dessa análise foi certificar se ocorria ou não adsorção do metano na superfície do catalisador e se a etapa de pré-tratamento poderia interferir na formação de sítios capazes de ter esta interação com o metano.

O TPD de NH_3 também foi feito com o mesmo procedimento que o realizado no TPD de CO_2 , em ambos os catalisadores, e utilizando a mistura gasosa de 5% de O_2/He no pré-tratamento dos mesmos. O objetivo do TPD de NH_3 é verificar a presença de sítios ácidos, tanto os de Brønsted quanto os de Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted são aqueles capazes de doar um próton a molécula adsorvida formando uma interação íon-dipolo entre a molécula e o sólido. Enquanto que os sítios ácidos de Lewis são aceptores de par de elétrons provenientes das espécies adsorvidas formando uma ligação coordenada entre essas espécies e o sólido. A determinação da acidez é normalmente feita pela titulação com moléculas de prova, tais como a amônia ou a piridina, que quando adsorvidas em sítios ácidos, são transformadas em seus ácidos conjugados. A escolha pela amônia como molécula sonda foi feita levando-se em consideração a sua capacidade de interagir com todos os tipos de sítios ácidos, desde os fracos até os moderados e fortes, enquanto que a piridina só é capaz de titular os sítios moderados e fortes.

Por fim, o TPD de O_2 foi realizado para os dois catalisadores, Li/Ce/MgO e Li/MgO, onde amostras desses catalisadores também foram submetidas a etapa de pré-tratamento com atmosfera oxidante (5% de O_2/He) e com atmosfera inerte (He puro), e as etapas de adsorção, limpeza da superfície e dessorção prosseguiu da mesma forma que as análises anteriores de TPD. O objetivo dessa análise era verificar a existência de sítios capazes de interagir com a molécula de O_2 , que é um dos reagentes da reação de acoplamento oxidativo do metano. É sugerido que a molécula de O_2 se adsorva dissociativamente formando espécies de oxigênio capazes de abstrair um hidrogênio da molécula de metano, liberando, assim, radicais metila para a fase gasosa que prosseguem a reação, dando origem aos hidrocarbonetos C_2 .

5.2.7. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

As análises de TPSR foram conduzidas na mesma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) que as análises de TPD. Esta análise tem como objetivo fazer o acompanhamento do perfil da reação de interesse com a variação de temperatura, onde podem ser retiradas informações importantes e intrínsecas de cada reação.

As reações analisadas foram:

1) $\text{CH}_4 + \text{He}$.

Foram realizadas duas análises para cada um dos dois catalisadores, Li/MgO e Li/Ce/MgO. Em ambas foi utilizado apenas o metano como reagente e o He como diluente. Porém, em uma análise foi empregada a mistura de 5% de O_2/He no pré-tratamento e na outra o pré-tratamento foi feito apenas com He. A etapa de pré-tratamento foi conduzida de forma idêntica à realizada nas análises de TPD.

2) Relação molar $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2$.

Esta análise foi feita apenas para o catalisador Li/Ce/MgO, onde duas amostras deste material foram pré-tratadas de forma distinta: uma com atmosfera oxidante (5% de O_2/He) e a outra com atmosfera inerte (He). Após o pré-tratamento, ambas as amostras foram submetidas à reação de acoplamento oxidativo do metano, onde a temperatura foi aumentada de 25°C até 900°C com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Novamente a etapa de pré-tratamento foi conduzida de forma idêntica à realizada nas análises de TPD.

3) Relação molar $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5$.

Nesta reação os catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO foram pré-tratados com aquecimento até 750°C . Após resfriamento até a temperatura ambiente, os reagentes 10% de CH_4/He e 5% de O_2/He foram introduzidos na proporção de 5:1, e foi realizada a análise de TPSR, onde a temperatura foi novamente aquecida até 750°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo na temperatura de 750°C por 24 h.

5.2.8. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

A reação de Oxidação a Temperatura Programada foi realizada nas amostras de Li/Ce/MgO que foram submetidas à análise de TPSR de CH₄+He com o intuito de verificar a formação de coque nas mesmas. Foi utilizada a mesma unidade multipropósito empregada para as análises de TPSR e TPD. O espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) foi também utilizado na verificação das massas de interesse, que neste caso foram as de fragmentação de CO₂.

Após a análise de TPSR, cada amostra passou por uma etapa de limpeza que consistiu na admissão de 5% de O₂/He, com vazão de 60 ml/min, por um determinado tempo e a temperatura ambiente. O tempo de limpeza foi o tempo necessário para que o perfil de oxigênio analisado no espectrômetro de massas estivesse em equilíbrio. Depois da etapa de limpeza, a temperatura foi aumentada até 900°C, com taxa de 10°C/min, sob o mesmo fluxo de 5% de O₂/He.

5.3. Análise Reacional com Moléculas Marcadas

A determinação do mecanismo de uma reação é uma etapa bastante importante para se conseguir melhorias na metodologia de preparo de catalisadores, assim como, na otimização de processos.

Com o objetivo de se ter dados mais concretos a respeito da química de superfície do catalisador Li/Ce/MgO, em relação ao acoplamento oxidativo do metano, foram feitas reações de AOM utilizando-se como reagentes moléculas marcadas, CD₄ e ¹⁸O₂. Por possuírem custos elevados, não foi possível a obtenção destes gases em quantidades suficientes para a realização de reações em fluxo contínuo. Sendo assim, as análises foram feitas através de um sistema de pulsos. Para se evitar o risco de perdas, foram feitas, previamente, misturas diluídas dos gases com He para que, pudessem ser empregadas, posteriormente, nas reações de interesse. As misturas realizadas foram:

1) CH₄ + CD₄ + O₂ em He = 1:1:1.

2) CH₄ + ¹⁸O₂ em He = 2:1.

Para as reações, foi utilizada a mesma unidade experimental empregada para análise do teste catalítico. A reação é realizada no interior de um microrreator de quartzo no formato em U que é aquecido por um forno acoplado a um programador linear de temperatura Therma TH 2031P-202. A temperatura do leito catalítico é medida por um termopar alinhado e atado ao reator. A massa de catalisador empregada (0,075 g) é alocada sob uma lâ de quartzo. A entrada do fluxo de gás que passa pelo leito catalítico é feita de forma descendente.

Antes de ser iniciada a reação, a amostra de catalisador passou por uma etapa de pré-tratamento que consistia em um aquecimento até a temperatura de reação, que neste caso foi de 750°C, com taxa de 10°C/min, sob fluxo de 25 mL/min de oxigênio. O fluxo de oxigênio era interrompido após a temperatura ter permanecido por 30 min a 750°C. Em seguida, era introduzido He na vazão de 50 mL/min, por 5 min, para limpeza da superfície. Após a limpeza, os reagentes eram introduzidos por pulsos, iniciando, assim, a reação.

Em paralelo a etapa de pré-tratamento, a mistura reacional era introduzida no sistema de pulsos. Este sistema consiste de três *loops* de volumes praticamente idênticos com válvulas de três vias nas suas extremidades. A entrada de gás é feita por um sistema de engate rápido. O volume de gás em cada um dos *loops* pode ser conduzido ao reator de forma independente. A condução do gás foi feita com o auxílio de He com vazão de 50 mL/min.

Durante a reação, o efluente gasoso do reator foi coletado em uma seringa e injetado, logo a seguir, em um equipamento de CG-MS para sua devida análise.

5.4. Teste Catalítico

O desempenho do catalisador Li/Ce/MgO foi avaliado em reações de acoplamento oxidativo do metano onde algumas variáveis do processo foram analisadas. As variáveis estudadas foram: temperatura, vazão e a relação molar entre o CH₄ e o O₂.

As reações realizadas foram feitas com base em um planejamento experimental fatorial de 3 níveis para cada uma das 3 variáveis de investigação, com 3 réplicas no ponto central, visto que seria inviável a repetição em todas as condições experimentais estipuladas.

Um planejamento experimental fatorial é a combinação de todas as possíveis condições experimentais, de acordo com a seguinte equação:

$$NE = NR.NL^{NX} \quad (5.4)$$

onde NE é o número de experimentos, NR o número de réplicas de cada experimento, NL o número de níveis atribuído a cada variável, ou seja, os valores admitidos para cada variável, e NX é o número de variáveis. Neste estudo, o planejamento fatorial foi composto por 30 experimentos, sendo 27 condições experimentais mais 3 réplicas no ponto central. Os níveis de cada variável foram: 700°C, 750°C e 800°C para a temperatura; 50 ml/min, 75 ml/min e 100 ml/min para a vazão e 2, 3,5 e 5 para a relação molar entre CH₄ e o O₂. O ponto central foi composto, neste estudo, pela seguinte condição experimental: temperatura de 750°C, vazão de 75 ml/min e relação molar CH₄ : O₂ = 3,5.

Os resultados do teste catalítico foram utilizados para o desenvolvimento de um modelo cinético que pudesse descrever de forma adequada o comportamento do processo em relação as suas variáveis de entrada e em relação ao(s) sítio(s) ativo(s) presente(s) no catalisador de Li/Ce/MgO.

Além das condições experimentais consideradas pelo planejamento fatorial, foram realizadas reações em outras condições, com o objetivo de calcular a taxa da reação considerando uma abordagem cinética mais simplificada, a lei das potências, que é frequentemente utilizada. Dessa forma, a equação utilizada para o cálculo da taxa de reação foi:

$$r = k.[CH_4]^n.[O_2]^m \quad (5.5)$$

onde os índices n e m se referem à ordem da reação em relação aos reagentes CH₄ e O₂, respectivamente. As condições experimentais adicionais consideradas foram: relação de CH₄ : O₂ de 2,5, 3,33, 4 e 4,5, com vazão de 50 ml/min e temperatura de 750°C.

Em todos os experimentos a massa de catalisador que foi utilizada foi a quantidade necessária para manter constante a relação de W/F = 0,001 g.min/ml.

Adicionalmente, foram realizados experimentos de decomposição oxidativa de C₂H₆ na presença e na ausência do catalisador Li/Ce/MgO, a temperatura de 750°C,

vazão de 50 mL/min e relação molar $C_2H_6 : O_2 : He = 1 : 1 : 8$. Foi analisada também a decomposição não oxidativa do metano a 750°C e vazão de 50 mL/min com o catalisador Li/Ce/MgO.

A unidade experimental utilizada para a realização das reações apresenta três entradas de gás que são utilizadas para a adição dos reagentes e do gás de arraste: metano, oxigênio e hélio, respectivamente, cujas vazões são ajustadas por válvulas micrométricas e confirmadas por um sistema de medida simples denominado bolhometro (um tubo graduado, colocado em posição vertical, contendo detergente diluído no fundo, por onde é acoplado à saída de gás de mistura reacional, fazendo com que bolhas de sabão passem através do tubo a uma velocidade que é relacionada linearmente com a vazão). A reação ocorre no interior de um microrreator de quartzo no formato em U que é aquecido por um forno acoplado a um programador linear de temperatura Therma TH 2031P-202. A temperatura do leito catalítico é medida por um termopar alinhado e atado ao reator. A massa de catalisador empregada fica situada sob uma lâ de quartzo. A entrada do fluxo de gás que passa pelo leito catalítico é feita de forma descendente. Os produtos antes de serem analisados passam por um dedo frio imerso em um banho de gelo e sal para a completa remoção de água. Após a retirada da água, análise é feita por um cromatógrafo a gás Variant CP-3800, com duas colunas, uma poraplot Q e outra de peneira molecular 5A, com um detector de condutividade térmica seguido de um de ionização de chama.

Antes de ser iniciada a reação, a amostra de catalisador passa por uma etapa de pré-tratamento que consiste em um aquecimento até a temperatura de reação, com taxa de 10°C/min, sob fluxo de oxigênio diluído em He na mesma proporção que será empregada na reação. O fluxo de oxigênio é interrompido após a temperatura ter permanecido por 30 min na temperatura reacional. Em seguida, apenas o fluxo de He é mantido, por 5 min, para limpeza da superfície. Após a limpeza, os reagentes são admitidos, dando início a reação.

5.5 Análise Estatística e Modelagem Cinética.

Através dos resultados obtidos da reação de acoplamento oxidativo do metano foi feita uma análise estatística para obter os valores dos erros experimentais associados a cada variável de entrada. Após terem sido calculados esses erros, um

modelo matemático empírico foi proposto para representar esta reação de acoplamento oxidativo do metano com o objetivo de fornecer valores mais próximos possíveis dos dados experimentais de saída, obtidos na unidade reacional.

Segue, a baixo, uma breve apresentação teórica a respeito de Estimação de Parâmetros, Modelagem, Modelos e Simulação, que foram a base do conteúdo do trabalho de análise estatística realizado.

5.5.1 Fundamentação Teórica

5.5.1.1 Estimação de Parâmetros

As técnicas de estimação de parâmetros constituem as ferramentas básicas para estabelecimento e interpretação dos vínculos existentes entre as diversas variáveis de um problema. Os procedimentos de estimação de parâmetros tornam possível a interpretação qualitativa e quantitativa dos dados experimentais, tornando factível a discriminação das variáveis relevantes de um problema, a construção de modelos preditivos, a simulação e projetos de processos *etc.* Dessa forma, os procedimentos de estimação de parâmetros constituem a ponte que conecta as observações experimentais à interpretação teórica e quantitativa do problema.^[91]

5.5.1.2 Modelos, Modelagem e Simulação.

Podemos definir um modelo como uma estrutura que tenta descrever de forma apropriada a realidade, baseado em um conjunto de observações experimentais. Um modelo é, portanto, uma estrutura que estabelece vínculo entre as variáveis distintas e permite explicar os eventos passados e prever de alguma forma o comportamento do sistema em condições experimentais ainda não realizadas. Se, dadas certas condições experimentais, um observador é capaz de fazer algum tipo de previsão sobre o resultado futuro a ser ainda observado, então o observador dispõe de um modelo, o que não deve ser, em tempo algum, confundido com a realidade, tendo que ser considerado apenas como uma tentativa de explicar a realidade, baseado nas observações disponíveis e em um conjunto de hipóteses admitidas pelo pesquisador.

Nenhum modelo é capaz de descrever a realidade completamente porque todo dado experimental é corrompido por erros de medida e porque nem todas as variáveis podem se controladas e/ou medidas precisamente durante os testes experimentais.^[91]

O modelo pode ser apresentado de várias formas, a depender dos propósitos do pesquisador, das limitações das observações experimentais e da complexidade do fenômeno investigado.^[91]

Modelos são usados para simular o comportamento de sistemas físicos reais. Pode-se definir como simulação o uso do modelo que representa o sistema real para estudar o comportamento de um sistema físico real. Podem ser consideradas atividades de simulação as atividades de projeto, de otimização, de análise de estratégias, de treinamento *etc.*, sempre que o modelo for usado como representação adequada do sistema real. A atividade de simulação é extremamente importante do ponto de vista prático, já que resolver equações é em geral mais barato e mais rápido, além de muito mais seguro, que promover testes experimentais no sistema físico real. Assim, um teste experimental que a simulação indique que resultará em uma resposta mais adequada do processo deve ser incentivada. Se a melhoria não for de fato obtida, não se deve desprezar o modelo ou renegar a atividade de modelagem. O ideal é modificar e aperfeiçoar o modelo. Se a resposta obtida for satisfatória, o modelo é validado e a confiança no modelo e na qualidade da interpretação do fenômeno físico aumenta.^[91]

A construção de um modelo envolve a definição de ao menos duas entidades básicas distintas: a estrutura do modelo e os parâmetros do modelo.

A estrutura do modelo é a forma funcional através da qual as diversas variáveis do problema estão relacionadas. Os parâmetros do modelo são os números que tornam possível a previsão quantitativa das relações existentes entre as variáveis do problema, através da estrutura do modelo.^[91]

Estimar parâmetros é usar um modelo como referência e variar os parâmetros até que passem o mais próximo possível dos dados experimentais, respeitadas as incertezas características da medição.^[91]

O problema de estimação de parâmetros pode ser segmentado em três subproblemas. O primeiro subproblema consiste em definir uma métrica (também chamada de função objetivo) adequada para o problema, onde, através de uma função

pode ser medida a distância existente entre os dados experimentais e os dados previstos pelo modelo. O procedimento de estimação de parâmetros pressupõe a implementação de uma rotina de otimização, dado que as previsões feitas com o modelo não devem estar apenas próximas dos dados experimentais, mas sim o mais próximo possível. Portanto, a similaridade entre os dois conjuntos, experimentos e previsões, deve ser máxima. O segundo subproblema consiste em achar o ponto ótimo da métrica formulada (mínimo ou máximo, a depender da lógica subjacente à métrica utilizada). O terceiro subproblema consiste finalmente em formular uma interpretação estatística precisa dos parâmetros obtidos e da qualidade da previsão efetuada com o auxílio do modelo.^[91]

Como o modelo é formulado de forma que em sua estrutura estejam contidas as variáveis do processo a ser analisado, outros conceitos devem ser levados em consideração no tratamento estatístico dos dados, como média, variância, desvio padrão e distribuição F de Fisher.

A média dos valores de um conjunto de dados experimentais é calculada apenas com o intuito de se obter um único valor que possa representar tal grupo, tornando assim a análise estatística dos dados mais fácil. Como não é possível saber qual é o melhor valor ou qual o valor representa melhor o conjunto, tal procedimento é necessário, principalmente quando as medidas estão sujeitas a flutuações, como é o caso de qualquer sistema real, onde sempre há algum grau de incerteza, algum grau de variabilidade.^[91]

Já a variância é uma medida matemática conveniente que indica quanto os valores de um conjunto de amostras experimentais estão flutuando em torno de um valor médio. Fornece o grau de espalhamento. É definida como a média do quadrado das diferenças observadas entre os vários resultados possíveis e o valor médio desses resultados.^[91]

Como a variância tem dimensão do quadrado da variável analisada a definição de desvio padrão é bastante útil, pois além de ser também uma medida adequada de espalhamento, possui a escala métrica da variável tomada. O desvio padrão nada mais é que a raiz quadrada da variância.^[91]

Por último, a distribuição F de Fisher tem enorme importância prática porque permite estabelecer comparações muito eficientes entre diferentes variâncias amostrais, porém, quando se é usada essa distribuição fica admitido implicitamente

que as medidas experimentais feitas estão distribuídas de forma normal e que todas as medidas de fato representam o mesmo fenômeno.^[91] A distribuição F é definida como:

$$F = \frac{s^2 / \sigma^2_x}{s^2 / \sigma^2_y} \quad (5.6)$$

A distribuição F representa a seguinte propriedade de simetria:

$$P_{AC}(F; \nu_1; \nu_2) = p\% \Rightarrow P_{AC}\left(\frac{1}{F}; \nu_2; \nu_1\right) = 100 - p\% \quad (5.7)$$

onde P_{AC} é a probabilidade acumulada que será comentada logo a seguir.

Como pode ser percebido, a distribuição F, que é definida sobre o domínio real positivo $[0, \infty)$, depende de dois parâmetros, ν_1 e ν_2 , que representam o tamanho dos conjuntos amostrais analisados. Quanto maiores os valores de ν_1 e ν_2 , mais estreita é a distribuição, uma vez que as variâncias amostrais tendem a se aproximar das variâncias reais.

Se as variâncias reais dos dois conjuntos analisados são supostamente iguais, a distribuição F pode ser redefinida como:

$$F = \frac{s^2_x}{s^2_y} \quad (5.8)$$

Este formato básico foi o utilizado neste trabalho em todos os cálculos da distribuição F.

Antes de definir a curva normal é importante inserir o conceito de probabilidade acumulada e de densidade de probabilidade, o que é de extrema relevância em se tratando de problemas envolvendo variáveis contínuas. A primeira é definida como a probabilidade de se encontrar em um determinado problema uma solução igual ou inferior a um determinado valor x .^[91]

$$P_{AC}(x) = P(x' \leq x) \quad (5.9)$$

O conceito de probabilidade acumulada permite associar, portanto, a cada valor específico um número sem ambigüidade, que é a probabilidade de se encontrar como resposta do problema um valor menor que ele.

A densidade de probabilidade é uma medida de quão rapidamente varia a curva de probabilidade acumulada à medida que aumenta a variável x . Ela fornece, portanto, uma medida relativa de quão mais provável é a obtenção de resultados num pequeno intervalo considerado ao redor do valor x . Como todos os cálculos de probabilidade podem ser obtidos diretamente a partir da curva de densidade de probabilidade e como reflete o espalhamento e os valores em torno dos quais os resultados mais prováveis se concentram, faz-se normalmente a representação das distribuições de probabilidade de variáveis contínuas na forma de densidade de probabilidades, que é definida como^[91]:

$$\phi(x) = \frac{dP_{AC}(x)}{dx} \quad (5.10)$$

Tendo, assim, já definidas probabilidade acumulada e densidade de probabilidade, fica mais fácil, dessa forma, conceituar e caracterizar a curva normal.

A curva normal pode ser utilizada para todo o domínio real de uma variável contínua, já que ela é simétrica ao eixo de densidade de probabilidade, além de possuir uma forma contínua univariada e bi-paramétrica. A forma bi-paramétrica é extremamente prática porque os parâmetros da curva normal coincidem com os valores da média e do desvio padrão. Outra característica da curva normal é ser monomodal (apresenta apenas um máximo). A curva normal pode ser descrita da seguinte forma^[91]:

$$\phi(x) = \text{Norma}(x; \mu_x; \sigma_x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu_x}{\sigma_x}\right)^2\right), \quad (5.11)$$

para $-\infty < x < \infty$.

Por todas essas características, a curva normal foi adotada como modelo adequado de distribuição de variáveis aleatórias em um infindável número de aplicações. Isso é particularmente verdadeiro em problemas que lidam com flutuações

aleatórias causadas por imprecisões e erros de medidas. Em problemas de medida, quando o instrumento de medição está bem calibrado e funcionando adequadamente, parece razoável admitir que^[91]:

- os erros podem ser positivos ou negativos, distribuindo-se aleatoriamente em torno do valor zero de forma paramétrica. Dessa forma, parece razoável admitir que as medidas se distribuam aleatoriamente e de forma simétrica em torno do valor médio;
- quanto maior o erro, em valor absoluto, menos provável é a sua ocorrência.

Ambas as condições são satisfeitas pela curva normal, que ainda exige apenas a caracterização de dois parâmetros naturalmente utilizados para descrever a densidade de probabilidade - a média e a variância. Isso torna a curva normal um bom modelo probabilístico para boa parte das medidas experimentais. Porém não define que todos os erros de medição seguem necessariamente o modelo normal.

Neste estudo foi admitido que a distribuição dos erros experimentais assume, como modelo de distribuição de probabilidade, a curva normal.

5.6 Análise dos Efeitos das Variáveis Independentes

É possível avaliar a dependência funcional existente entre grupos de variáveis através do procedimento de estimação de parâmetros que leva em conta uma métrica ou função objetivo, onde o vínculo existente entre a função objetivo e os erros experimentais dá origem ao problema de máxima verossimilhança. A qualidade do modelo obtido pode ser julgada em termos dos erros experimentais existentes, dos desvios observados entre o modelo e os dados experimentais e das incertezas paramétricas.^[91]

Para determinar os efeitos das variáveis independentes do problema, os cálculos efetuados foram baseados nas hipóteses existentes em um plano fatorial de planejamento de experimentos. O plano fatorial considera uma exploração uniforme do espaço experimental e as hipóteses consideradas são^[91]:

- A resposta experimental é suave; ou seja, não está concentrada numa pequena região limitada do espaço experimental nem apresenta padrão oscilatório na região investigada.

- O objetivo fundamental do estudo experimental realizado é investigar a existência de vínculos entre as diversas variáveis independentes e dependentes do problema.
- O conjunto de variáveis independentes x é controlado de forma apropriada pelo experimentador, de maneira que os erros experimentais associados às medidas experimentais de x podem ser desprezados.
- As demais medidas experimentais relacionadas às respostas do experimento, ou seja, às variáveis dependentes y , são independentes, de maneira que a matriz de covariâncias dos erros experimentais V_y é diagonal.
- As medidas experimentais relacionadas às respostas do experimento, ou seja, às variáveis dependentes y , estão sujeitas a flutuações normais.
- As variâncias das medidas experimentais relacionadas às respostas do experimento, ou seja, às variáveis dependentes y , são iguais e constantes ao longo de toda a região de experimentação, de maneira que $V_y = \sigma_y^2 \cdot I$.
- A hipótese do modelo perfeito, onde a realidade experimental é reproduzida exatamente pelo modelo. Assim, a resposta do modelo pode ser confundida com o valor médio da resposta experimental esperada para aquela condição particular analisada.
- A hipótese do experimento bem feito, onde acredita-se que o experimento é conduzido de forma apropriada, sem erros grosseiros, e que a probabilidade de encontrar as respostas experimentais obtidas deve ser máxima.

A hipótese de que as respostas dos experimentos têm flutuações normais determina a forma da distribuição dos erros experimentais e, portanto, o tipo de função de máxima verossimilhança que tem que ser utilizada para a análise.

Com esse conjunto de hipóteses é definida que a técnica padrão utilizada para a estimação de parâmetros é a de mínimos quadrados, onde permite de forma adequada, interpretar os dados experimentais. Dessa forma a função objetivo é definida como:

$$Fob = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^c)^2 \quad (5.12)$$

onde NE indica o número de experimentos realizados, y_i^e e y_i^c são respectivamente as respostas experimentais obtidas em cada condição experimental e as respostas obtidas através de um modelo matemático usado como base de comparação.

A aplicação de testes estatísticos clássicos permite avaliar se as médias e as variâncias mudam ao longo da região de experimentação, mas não indicam necessariamente quais são as variáveis relevantes do problema nem permitem estabelecer um ordenamento de relevância entre as variáveis investigadas, não permitem também avaliar se há não linearidades relevantes na resposta experimental, que podem estar relacionadas à existência de valores extremos (máximos e mínimos) para as respostas experimentais, que é frequentemente o ponto de interesse a ser identificado.^[91]

Para que a construção dos efeitos possa ser feita de forma simples, é conveniente fazer então uma transformação dos eixos de coordenadas, para fazer que o ponto central da região de experimentação, que é o ponto de simetria natural do problema, já que as condições experimentais têm que estar bem distribuídas, coincida com a origem do eixo de coordenadas.

Como o que se deseja é identificar os efeitos e a relevância das variáveis em um certo problema experimental, deseja-se de forma matemática precisa que a matriz de covariâncias dos parâmetros seja diagonal (que todas as covariâncias sejam iguais a zero e, portanto, que as incertezas a respeito de um efeito particular analisado não perturbe a análise dos demais efeitos) e que os termos da diagonal principal sejam mínimos (ou seja, que as incertezas existentes sobre os efeitos analisados após a realização dos experimentos sejam menores possíveis). Para que isso ocorra é necessário que a matriz que contém as medidas dos efeitos sobre a região de experimentação também seja diagonal, ou seja, o plano experimental tem que ser ortogonal.

A estrutura matemática usada como referência tem a seguinte forma:

$$y^c(x_i; \alpha; \beta) = \sum_{j=1}^{NX} \alpha_j x_{ji} + \alpha_{NP} + \sum_{j=1}^{NX} \sum_{k=j+1}^{NX} \beta_{jk} x_{ji} x_{ki} \quad (5.13)$$

onde α e β indicam os parâmetros do modelo e o x indica as variáveis independentes de forma parametrizada. Essa estrutura matemática permite analisar de forma independente, através de planos fatoriais, se qualquer das variáveis analisadas no

problema tende a provocar aumento ou redução de uma resposta experimental qualquer, incluindo um termo independente, termos lineares e componentes não lineares, formados pelo produto das variáveis normalizadas. Os termos lineares são normalmente chamados de efeitos principais, enquanto que os efeitos não lineares formados pelo produto das variáveis independentes são chamados de interações. As interações indicam a existência de componentes não lineares no problema experimental investigado, já que a resposta não pode ser descrita como uma simples soma de contribuições individuais.

CAPÍTULO 6

6. Resultados e Discussões

6.1. Área Específica e Análise Química por Absorção Atômica

Os dois catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO apresentaram área específica menor que 10 m²/g. Sendo esse valor de área considerado abaixo da sensibilidade do equipamento utilizado, não foi possível estabelecer uma comparação entre ambos, isto é, os diferentes comportamentos que os catalisadores vierem a apresentar não poderão ser relacionados a diferença de área, já que estatisticamente serão consideradas equivalentes. Portanto, não foi possível estabelecer uma comparação apropriada entre os catalisadores com relação a essa propriedade.

TRIONFETTI *et al.*^[92] mostraram que a incorporação de Li na rede do MgO causa uma perda significativa de área superficial. LEVELES *et al.*^[93] também identificaram que catalisadores de Li/MgO preparados convencionalmente pelo método de impregnação úmida do MgO com soluções aquosas de sais de Li são geralmente caracterizadas por possuírem baixas áreas superficiais. Esse comportamento é devido principalmente às elevadas temperaturas que são empregadas para que ocorra a decomposição do sal de lítio e a incorporação do Li⁺ na rede do MgO para a criação dos sítios ativos. A inserção de metais alcalinos na estrutura de óxidos é bastante conhecida por facilitar a sinterização do sólido.^{[24][50][92]} BERGER *et al.* mostraram também que a área específica era criticamente dependente do teor de Li⁺, reduzindo com o aumento da concentração do íon.^[94]

A quantificação de lítio em amostras é normalmente analisada por métodos espectrofotométricos de absorção ou por emissão de chama. As principais linhas de emissão ocorrem em 323,3 nm; 460,3 nm; 610,4 nm e 670,8 nm, porém é mais comum a análise apenas da linha de 670,8 nm. A precisão na determinação de lítio por métodos espectrofotométricos é geralmente maior que as obtidas por outros métodos de análise. As incertezas da medida podem ficar em torno de até 1%. Dessa forma, fica claro a escolha deste método como um dos mais empregados para quantificar o lítio.

Antes de realizar a quantificação, a amostra tem que ser digerida, isto é, o sólido tem que ser solubilizado em um solvente específico para que a análise possa ser feita. Normalmente essa digestão se procede através da adição de ácidos inorgânicos como HCl ou HF, ácidos orgânicos como HNO₃, ou mistura destes ácidos a amostra. Em sólidos de difícil dissolução é recorrido também ao recurso do aquecimento associado às ações dos ácidos.

O catalisador Li/Ce/MgO mostrou ser um material bastante resistente ao ataque dos solventes. Foram feitas diversas tentativas de solubilizá-lo com várias combinações de ácidos. Porém, a amostra só foi dissolvida quando foi adicionado cloridrato de hidroxilamina à mistura de HCl com HNO₃. O cloridrato de hidroxilamina é capaz de reduzir o Ce⁺⁴ a Ce⁺³, tornando o sólido solúvel em ácido clorídrico. Após a dissolução do catalisador a análise pôde ser realizada. Foi constatado que o teor de lítio no material era de aproximadamente 50% inferior ao que foi utilizado no seu preparo. O procedimento de análise foi repetido mais duas vezes, chegando-se ao mesmo resultado. Dessa forma, pode-se sugerir que a etapa de calcinação deve ser a responsável pela perda do metal alcalino. Para chegar a uma conclusão final uma pequena quantia de catalisador foi sintetizada e calcinada apenas até a temperatura de 400°C. Este catalisador calcinado a uma temperatura mais branda foi solubilizado muito mais facilmente, utilizando-se apenas HCl sob aquecimento a 50°C, sendo submetido logo em seguida a análise de teor de lítio. A quantidade deste metal identificado e quantificado pela absorção atômica foi praticamente igual ao valor teórico empregado em seu preparo. Com isso, fica confirmada a hipótese de que a etapa de calcinação a elevada temperatura (800°C) faz com que haja uma perda bastante significativa do lítio.

BERGER *et al.*^[94] prepararam Li/MgO através do método de deposição química a vapor e submeteram o material a uma análise de Li também por espectroscopia por absorção atômica e constataram, igualmente, uma perda de 50% do teor original do metal.

ZHANG e SMIRNIOTIS^[95] analisaram o teor de lítio presente no catalisador Li/MgO após a etapa de calcinação a 700°C sob fluxo de ar e igualmente verificaram uma perda significativa do metal. Sua concentração foi reduzida de 20% p/p, concentração nominal, para 8% p/p após a calcinação, ou seja, o catalisador sofreu uma perda de 60%.

CHARTIER *et al.*^[96] realizaram estudos de análise termodinâmica para prever

os compostos e as espécies gasosas que poderiam ser provenientes dos materiais utilizados como precursores na síntese do catalisador MgO-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O durante a etapa de calcinação e sinterização. O catalisador por eles estudado foi preparado pelo processo de sol-gel, onde os precursores de magnésio e de lítio foram seus respectivos sais de nitratos Mg(NO₃)₂·6H₂O, LiNO₃, exatamente os mesmos utilizados no presente trabalho. Através de seus cálculos, verificaram que para as fases sólida e líquida de LiNO₃, a remoção do nitrogênio e do oxigênio sob condições atmosféricas produziram a fase Li₂O_(s) a temperatura de 410°C de acordo com a principal reação:



que nas condições atmosféricas, a fase gasosa deveria ser composta por produtos de decomposição e de reação, onde as espécies de LiNO_{3(g)} e LiNO_{2(g)} deveriam ainda possuir pressões parciais consideráveis. Associaram a este comportamento uma possível explicação para a perda de lítio observada durante a etapa de calcinação, que foi feita a 500°C com fluxo de ar. Porém, apesar da termodinâmica mostrar que o nitrato de lítio poderia ser totalmente decomposto em seu respectivo óxido, algumas moléculas gasosas de N_xO_y poderiam estar aprisionadas ou adsorvidas em sítios da superfície do catalisador, e o armazenamento deste em presença de ar e em temperatura ambiente poderiam gerar espécies de nitratos novamente.

6.2. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 6.1 mostra os padrões de DRX para ambos os catalisadores. No catalisador Li/MgO apenas a estrutura de óxido de magnésio (MgO) pode ser observada, enquanto que no catalisador Li/Ce/MgO há a presença das estruturas de óxido de magnésio (MgO) e de óxido de cério IV (CeO₂), não sendo verificada a formação de óxidos mistos em nenhum dos dois materiais e nem a identificação de qualquer espécie de lítio (Li₂O, LiOH ou Li₂CO₃). Este resultado indica que o lítio deve estar, provavelmente, inserido na rede do MgO ou em algum interstício na estrutura do mesmo, como sugerido por vários trabalhos na literatura a respeito de catalisadores sintetizados com base em lítio e magnésio.

ARITANI *et al.*^[97] detectaram, por meio de DRX, compostos de Li, tais como Li₂CO₃ e LiOH·H₂O, em catalisadores de MgO com concentrações de Li maiores que 7,5% p/p. A não identificação destes compostos de lítio nos catalisadores estudados

nesta tese pode ser justificada por duas hipóteses. Primeiramente, pela etapa de calcinação que, no presente trabalho, foi realizada a uma temperatura mais elevada, o que pode ter permitido a total inserção do metal alcalino na rede do MgO. E uma segunda opção pode ser relacionada com o teor de lítio. Visto que ARITANI *et al.* utilizaram um valor bem superior deste, é possível que a capacidade de substituição do íon Mg^{+2} pelo Li^{+} na estrutura do MgO tenha alcançado seu limite máximo. Sendo assim, o Li excedente na amostra pôde ter sido convertido e detectado como as fases $LiOH.H_2O$ e Li_2CO_3 .

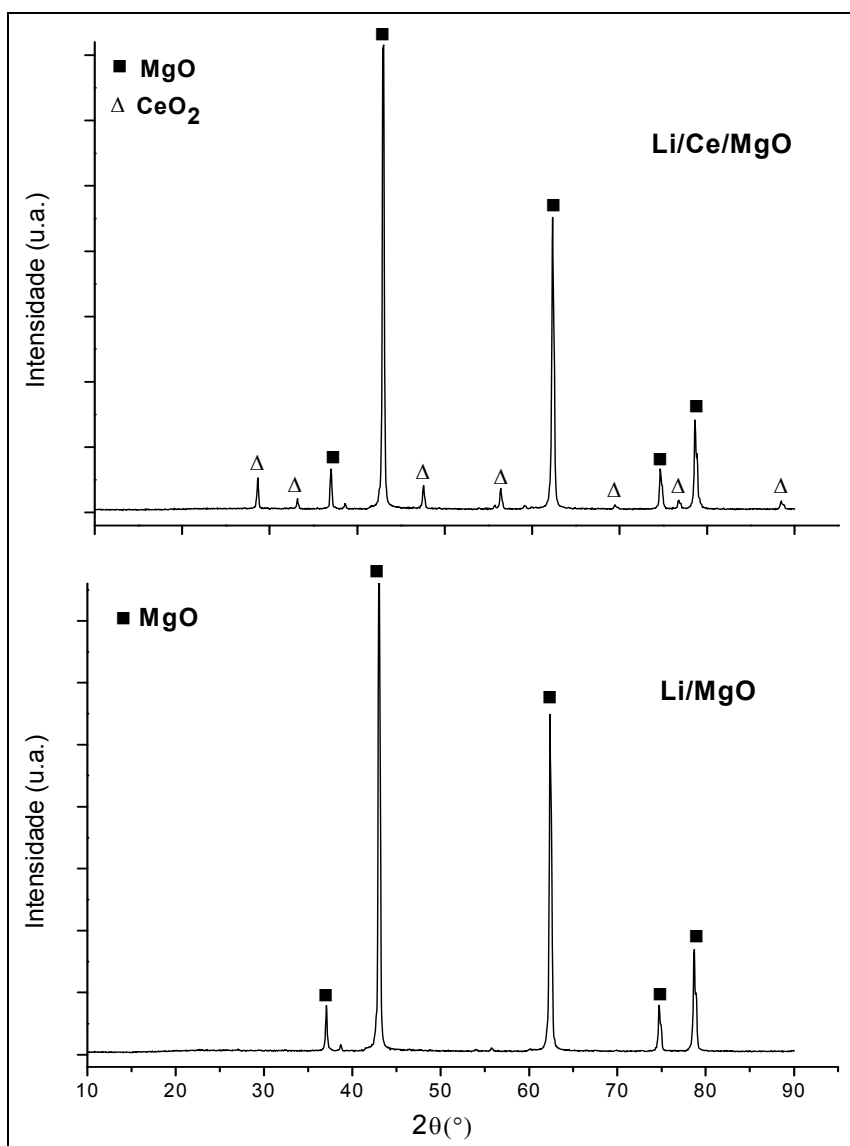


Figura 6.1: DRX dos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO.

MAITI e BAERNS^[99] não observaram NaOH, LiOH ou outras fases em catalisadores de CaO promovidos com sódio ou lítio em concentrações de 10% em mol. Verificaram que o óxido de cálcio era a fase principal e concluíram que as fases de hidróxidos de metais alcalinos desapareceram, pois foram utilizadas como reagentes, provavelmente por suas transformações em óxidos dos mesmos metais que deveriam estar dispersos na rede do CaO, desta forma, não sendo identificados pelo DRX. Portanto, pode ser especulado que existe um limite de concentração onde o lítio é capaz de substituir o íon Mg^{2+} e que este limite deve estar relacionado com a temperatura de calcinação.

Adicionalmente, os picos presentes nos difratogramas de DRX foram identificados como pertencentes ao periclásio (MgO) e a cerianita (CeO_2) com parâmetros de rede a_0 iguais a 4,211 Å e 5,411 Å, respectivamente. Desta forma, o catalisador Li/Ce/MgO apresenta duas fases com estrutura cúbica de face centrada e o catalisador Li/MgO apresenta apenas uma. Sabe-se, que a concentração de vacâncias de oxigênio, responsáveis pela formação de sítios ativos para a reação de AOM, é particularmente elevada em cristais que apresentam estrutura cúbica de face centrada.^[98] Com base nisto, é esperado que ambos os catalisadores apresentem bons desempenhos para esta reação e que o Li/Ce/MgO seja superior ao catalisador não promovido devido à criação adicional de sítios ativos e a capacidade de regeneração dos mesmos pela introdução de CeO_2 .

A Tabela 6.1 mostra os tamanhos dos cristalitos das fases dos catalisadores, calculados através da equação de Scherrer, onde os valores de comprimento de onda (λ), as larguras dos picos a meia altura (FWHM) e o ângulo de Bragg (θ_{hkl}) foram obtidos através do programa Fullprof-suit.

Tabela 6.1: Tamanho dos cristalitos das fases dos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO.

Catalisador	Fases	hkl	L(hkl) - Å
Li/Ce/MgO	Periclásio	(2 0 0)	488,60
	Cenianita	(2 2 0)	436,89
Li/MgO	Periclásio	(2 0 0)	465,27

6.2. Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)

Durante a síntese do catalisador, os sais empregados como precursores formam uma solução aquosa onde nitratos e hidróxidos devem coexistir. Dessa forma, é importante analisar todas as decomposições que podem ser provenientes dessas substâncias.

De acordo com análises termodinâmicas^[96] as principais reações de equilíbrio para as decomposições dos hidróxidos de lítio e de magnésio são:

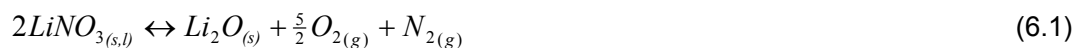


As fases óxidos e hidróxidos são consideradas como não possuindo solubilidade significativa, e suas atividades como sendo iguais a um. Duas outras reações de vaporização podem ocorrer simultaneamente com as reações descritas acima:



onde $LiOH_{(l)}$ será desidratado a temperatura acima de 558°C e o $Mg(OH)_{2(s)}$ acima de 196°C . Ou seja, certa quantidade de $LiOH_{(s \text{ ou } l)}$ ainda permanecerá no sólido se este for calcinado apenas até 500°C . As pressões parciais dos gases hidróxidos são sempre muito baixas quando comparadas com as de vapor d'água, confirmando que a principal reação de desidratação se refere apenas a água. Entretanto, a pressão de $LiOH_{(g)}$, no caso de elevadas pressões de vapor d'água, se torna significativa a 750°C . Desta forma, para se evitar qualquer perda de lítio, a decomposição total do $LiOH_{(s \text{ ou } l)}$ em uma espécie menos volátil $Li_2O_{(s)}$ deve ser promovida por uma primeira calcinação com patamar em 560°C antes de qualquer tratamento com temperaturas mais elevadas.

As análises termodinâmicas^[96] mostraram também que para as fases sólida e líquida de $LiNO_3$, a remoção do nitrogênio e do oxigênio sob condições atmosféricas produziram a fase $Li_2O_{(s)}$ a temperatura de 410°C de acordo com a principal reação (já apresentada anteriormente):



onde, em condições atmosféricas, a fase gasosa deveria ser composta por produtos de decomposição e de reação. Entretanto, a temperatura de decomposição do $LiNO_3$ aparece na literatura com valores bastante divergentes, e variando entre 400°C até 600°C.^{[100][101][102]}

Outras substâncias que devem estar presentes durante as etapas de decomposição dos sais precursores para a síntese do catalisador são as espécies de carbonatos formadas através de reações com o CO_2 presente no ar atmosférico. As temperaturas de decomposição para o $Li_2CO_{3(s)}$ e $MgCO_{3(s)}$ são 830°C e 130°C, respectivamente.^[96]

A Figura 6.2 mostra a análise termogravimétrica DTG *versus* DTA (análise térmica diferencial) do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado. A perda de massa antes de 300°C provavelmente está relacionada à desidratação do catalisador. A desidratação é relativamente pequena devido a etapa de secagem que ocorre a 110°C antes do catalisador ser submetido à etapa de calcinação, ou seja, já ocorre uma perda significativa de água antes da amostra ser analisada pelos métodos termogravimétricos. Já a perda de massa entre 300°C e 500°C deve estar relacionada a decomposição do $LiNO_3$ em Li_2O , enquanto que a pequena perda apresentada em torno de 120°C deve ser atribuída a decomposição de uma pequena fração de $MgCO_3$ que poderia ter sido formado pelo contato com CO_2 presente na atmosfera. Entretanto, os picos relacionados às temperaturas de maiores perdas de massa, 370°C e 446°C, se devem à decomposição o nitrato de magnésio hexahidratado, que é o constituinte principal do catalisador. De acordo com MADARÁSZ *et al.*^[103], que estudaram os gases envolvidos na decomposição térmica deste sal, ocorre uma primeira decomposição do nitrato de magnésio hexahidratado a temperatura de aproximadamente 350°C, mas a principal decomposição ocorre em torno de 450°C, acompanhado por uma grande liberação de NO_2 . Tais resultados estão de pleno acordo com o observado na decomposição térmica do catalisador estudado.

Na Figura 6.3 onde estão confrontados os valores de Perda de Massa (%) e de DTG pode ser observado que há uma perda de massa de quase 80% durante a etapa de calcinação e que após a temperatura de aproximadamente 500°C não ocorrem mais perdas significativas, indicando que o catalisador se torna estável, termicamente, em termos de massa, após esta temperatura.

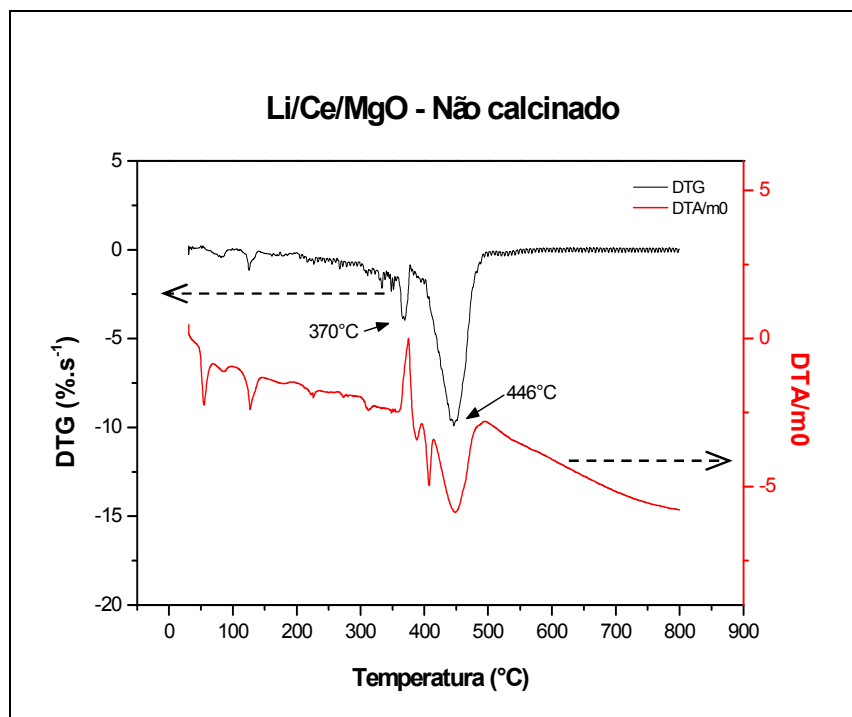


Figura 6.2: DTG e DTA do catalisador Li/Ce/MgO não calcinado.

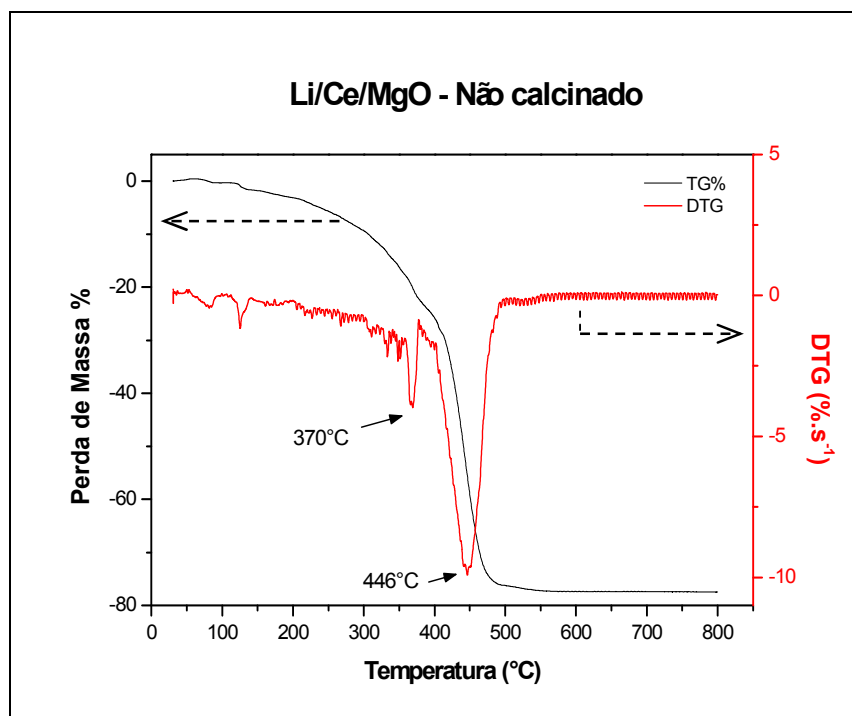


Figura 6.3: Perda de Massa(%) e DTG do catalisador Li/Ce/MgO do catalisador não calcinado.

6.3. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na região de UV-visível

Os espectro de UV-visível dos catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO e dos óxidos dos materiais precursores estão apresentados na Figura 6.4. Foi utilizado como padrão de referência nas análises o sal BaSO₄.

Pode ser observado, através da Figura 6.4, que o MgO puro não apresenta nenhuma absorção significativa. A absorção em 360 nm, que está relacionada a espécies de hidroxicarbonato de magnésio, não foi detectada em nenhum dos dois catalisadores. Essa informação está em pleno acordo com os dados apresentados pelo DRX, onde a única fase de magnésio presente é o periclásio (MgO). A introdução de Li é verificada pela presença de uma banda em 240 nm, para o Li₂O, que nos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO está deslocada para, aproximadamente, 225 nm e 215 nm, respectivamente. Essa banda é caracterizada, nesses materiais, como sendo uma banda de transferência Mg²⁺-O²⁻ com íons de magnésio de baixa coordenação (de aproximadamente 4).^[104] O óxido de cério apresenta três bandas de absorção característica em, 238 nm, 275 nm e 349 nm. As bandas em 238 nm e 275 nm no espectro de CeO₂ são referentes à transição de transferência de carga (íons de Cério de baixa coordenação) Ce⁺³ ← O⁻² e Ce⁺⁴ ← O⁻², respectivamente. A banda de absorção de maior comprimento de onda (349 nm) é atribuída à interseção inter-banda (valência-condução) de CeO₂, típica de semicondutores.^[105] A absorção em torno de 280 nm também é atribuída a defeitos na superfície, onde íons de Mg com menor coordenação (cerca de 3) são formados.^[104]

De acordo com BENSALÉM *et al.*^[106], a absorção em um comprimento de onda correspondente ao limite de absorção do UV para um material semicondutor, tal como a céria pode ser utilizado seguramente para comprovar a presença de nanocristalitos (<5 nm) os quais não são detectados pelo DRX. Desta forma, considerando os efeitos dos tamanhos dos cristalitos, o deslocamento para a região do azul (correspondendo as transições entre bandas) poderia ocorrer como uma consequência da redução do tamanho de partícula da céria.^[107] Por outro lado, efeitos localizados devido ao aumento das contribuições das transições de transferência de carga entre Ce⁺⁴ e o oxigênio (os quais predominam na presença de pequenos cristalitos com uma elevada relação superfície/volume, gerando uma banda relativamente larga cerca de 280 nm), poderiam produzir resultados similares. TSUNEKAWA *et al.*^[108] também observaram que houve um deslocamento para a região do azul acompanhado pela diminuição do tamanho de partícula, resultante da modificação da estrutura da banda eletrônica devido ao efeito de confinamento. Além disso, verificaram que os íons Ce⁴⁺ coexistem

com os íons Ce^{3+} , e que quando há uma diminuição no tamanho do cristal o teor de Ce^{3+} aumenta. Concomitantemente, existe um efeito de potencial eletrostático devido à troca de valência do cério, o qual resulta no deslocamento para a região do azul. PETSALAS *et al.*^{[109][110]} observaram que com a diminuição da concentração de Ce^{3+} alguns estados localizados dentro da faixa de transição das bandas são eliminados devido a diminuição de vacâncias (defeitos). CHEN *et al.*^[111] relataram que os teores de Ce^{3+} e de vacâncias de oxigênio diminuíram com o crescimento e a oxidação das partículas, através de tratamento térmico em ambiente rico em O_2 .

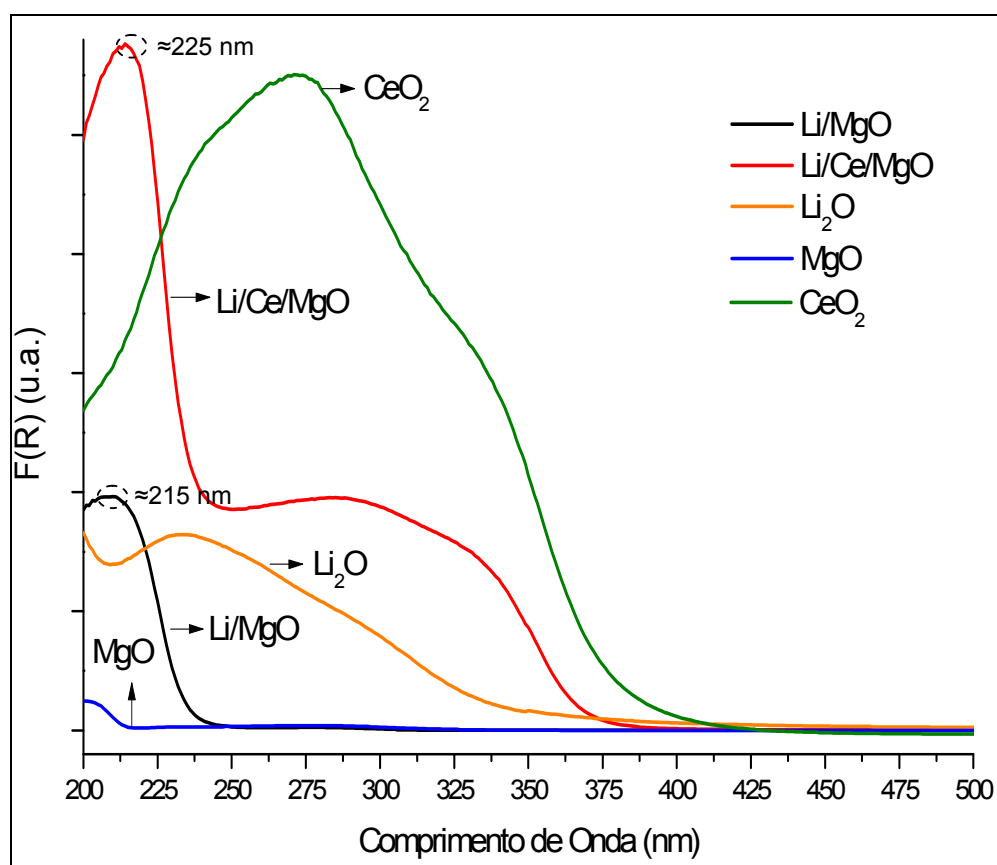


Figura 6.4: DRS dos catalisadores Li/MgO e $Li/Ce/MgO$ e dos óxidos dos materiais precursores.

Dessa forma, a presença de uma banda larga de 260 nm a 362 nm no catalisador $Li/Ce/MgO$ deve ser resultante da influência das bandas do CeO_2 , (deslocadas na amostra) e dos defeitos de menor coordenação do íons de magnésio.

E que os diferentes comportamentos entre os catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO são atribuídos a presença do óxido de cério, o qual deve resultar em um aumento de vacâncias de oxigênio no catalisador promovido.

6.4. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Na Figura 6.5 estão apresentados os perfis do TPD de metano após os dois tipos de pré-tratamento de amostras do catalisador Li/Ce/MgO. Os resultados mostraram que não houve adsorção irreversível de metano na superfície do catalisador em qualquer dos dois casos, indicando que o possível mecanismo para a ocorrência da ativação do metano para a reação de AOM deve ser o de Eley-Rideal.

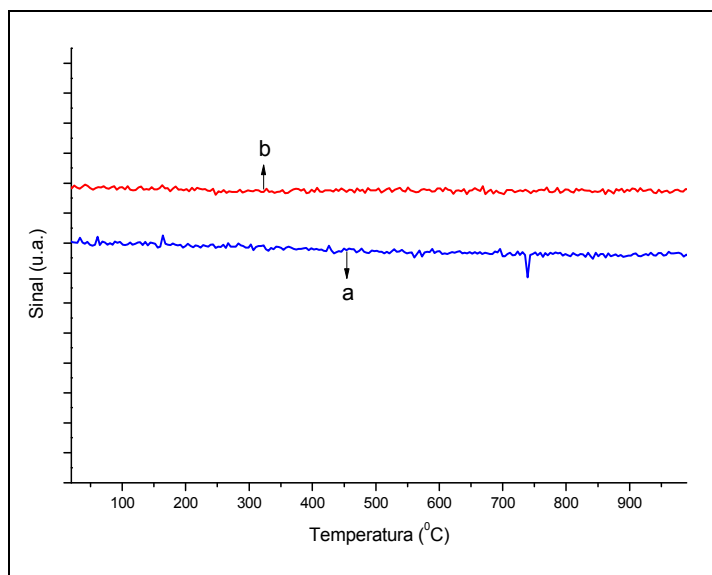


Figura 6.5: TPD CH₄ do catalisador Li/Ce/MgO a) pré-tratamento com He b) pré-tratamento com 5% de O₂/He.

A Figura 6.6 mostra o TPD de H₂ realizado para os dois catalisadores, Li/MgO e Li/Ce/MgO. Pode ser observado que não houve a adsorção de H₂ sobre a superfície do catalisador, indicando que não há presença de sítios metálicos, os quais poderiam estar relacionados às reações paralelas a de acoplamento oxidativo do metano.

O TPD de NH₃ para ambos os catalisadores, promovido e não promovido com

cério, está apresentado na Figura 6.7. Os resultados indicam que não houve adsorção de amônia em nenhum dos dois catalisadores, o que representa que os sólidos não possuem características ácidas de qualquer tipo, Lewis ou Brønsted.

Os óxidos de terras raras, como a céria, são bastante conhecidos por possuírem tanto sítios ácidos quanto básicos. NATILE *et al.*^[112] investigaram a acidez de amostras de CeO₂, sintetizados por diferentes métodos, através da observação em DRIFT da quimissorção de piridina. A exposição à piridina indicou a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na superfície do CeO₂ preparado por precipitação e tratado a 650°C. Observaram também que a interação da piridina com o CeO₂ favoreceu a liberação de grupos hidroxílicos bicoordenados aos cátions de Ce³⁺.

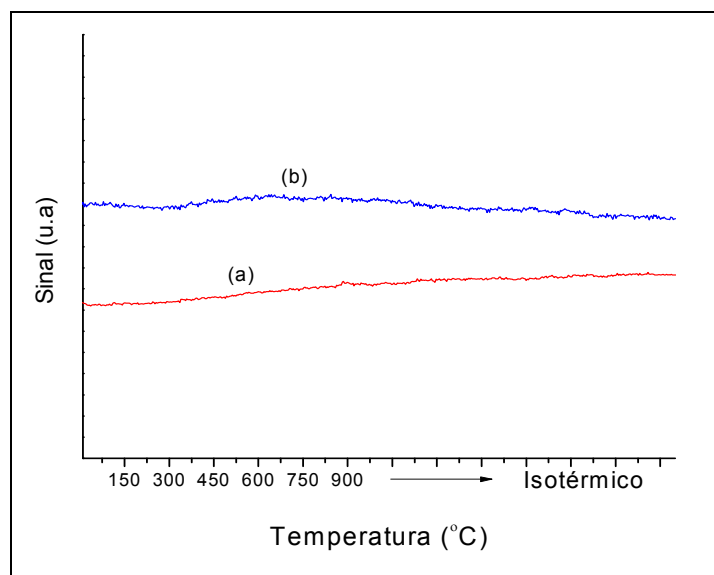


Figura 6.6: TPD DE H₂: (a) Li/Ce/MgO e (b) Li/MgO.

ZAKI *et al.*^[113] analisaram a superfície do óxido de cério em relação a sua acidez e/ou basicidade através da espectroscopia de infravermelho *in situ*, utilizando como moléculas sonda a piridina (sítios ácidos) e o clorofórmio deuterado (sítios básicos). Constataram a presença de sítios ácidos de Lewis (Ce⁴⁺) com força variando de fraco a moderado e sítios básicos (O²⁻ e OH⁻).

CHOUDHARY *et al.*^[114] investigaram vários catalisadores de óxidos de metais alcalinos terrosos misturados com diferentes tipos de óxidos de terras-raras.

Observaram através do TPD de amônia (quimissorvida a 100°C) que o catalisador MgO-La₂O₃ apresentou sítios ácidos fracos, intermediários e fortes.

Estudos realizados sobre as propriedades de superfície de catalisadores de MgO promovidos com terras-raras mostraram, também, através de TPD de NH₃ (quimissorvida a 100°C), que a acidez é fortemente influenciada pelo tipo de terra-rara utilizada e pela relação terra-rara/Mg. Em todos os catalisadores foi observada a presença de sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Entretanto, a concentração dos sítios ácidos intermediários foi superior a concentração dos demais tipos de sítios.^[15] Além disso, verificaram que a adição de terras-raras diminuiu tanto a acidez quanto a força dos sítios ácidos do MgO.

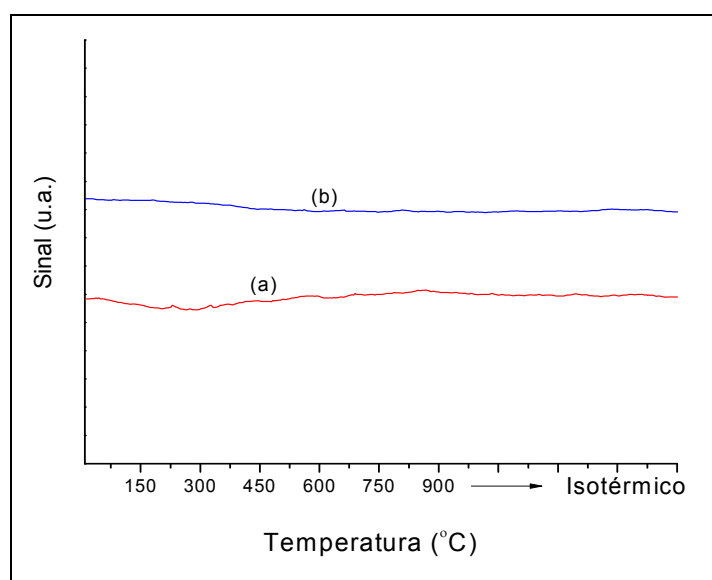


Figura 6.7: TPD DE NH₃: (a) Li/Ce/MgO e (b) Li/MgO.

Através desses estudos, pode ser constatado, que os catalisadores analisados nesse trabalho não apresentaram sítios ácidos por razões diferentes. O catalisador Li/MgO deve possuir caráter predominantemente básico, onde a substituição dos íons Mg²⁺ por íons Li⁺ deve ter extinguido completamente os sítios ácidos que poderiam estar presentes na superfície do MgO. Por outro lado, o catalisador Li/Ce/MgO deve apresentar uma interação forte entre as fases existentes (periclásio e cerianita comprovadas pela análise de DRX) capaz de anular ou modificar o caráter ácido característico do óxido de cério, apresentando o mesmo efeito relatado pelo estudo descrito anteriormente, onde a introdução de um óxido de terra-rara diminui a acidez

do óxido de magnésio.

A Figura 6.8 mostra os perfis de dessorção de CO₂ para os catalisadores Li/MgO e Li/Ce/MgO.

Pode ser observado que os catalisadores apresentam perfis de dessorção de CO₂ diferentes ao longo da temperatura de análise. O catalisador promovido com cério apresenta maior número de sítios básicos, além de possuir sítios com forças básicas diferentes do apresentado pelo catalisador não promovido.

O número de sítios básicos fracos, moderados, fortes e muito fortes presentes nos catalisadores pode ser estimado pelas áreas abaixo das curvas de TPD de CO₂ para as faixas de temperatura de 100°C-250°C, 250°C-400°C, 400°C-650°C e > 650°C, respectivamente.^[116] Estas faixas de temperaturas foram escolhidas para classificar os tipos de sítios básicos através da observação das mesmas para uma grande variedade de catalisadores.^[61] As forças dos sítios básicos são expressas em relação as faixas de temperatura nas quais as moléculas de CO₂ quimissorvidas nos sítios são dessorvidas. Quando o CO₂ é quimissorvido fracamente ele é dessorvido em temperaturas mais baixas, e quanto maior a força de quimissorção, maior a temperatura necessária para fazer a molécula dessorver.

Através da Figura 6.8, pode ser verificado que as faixas de temperatura de classificação dos sítios estão levemente deslocadas para temperaturas mais elevadas. No catalisador Li/Ce/MgO estão caracterizados os quatro tipos de sítios básicos; fracos, moderados, fortes e muito fortes. Já o catalisador Li/MgO apresenta apenas sítios fracos e fortes. Porém, pode ser identificada uma pequena elevação na curva após a temperatura de 900°C sugerindo a existência de uma quantidade quase que imperceptível de sítios básicos muito fortes.

ZHANG e SMIRNIOTIS^[95] analisaram a basicidade do catalisador Li/MgO também através da dessorção de CO₂ a temperatura programada. A temperatura utilizada para a quimissorção do dióxido de carbono (4% de CO₂/He) foi de 150°C. Após esta etapa, o catalisador foi purgado com He por aproximadamente 5h para a completa remoção de qualquer molécula fisicamente adsorvida. Obtiveram como resultado que 40% das moléculas de CO₂ adsorvidas foram dessorvidas na faixa de temperatura entre 400°C-700°C, enquanto que as demais, 60%, se dessorveram acima de 700°C. Através desse resultado pode ser constatado que o perfil de distribuição dos sítios básicos encontrado por eles é bastante semelhante ao obtido

neste trabalho pelo mesmo catalisador, se for levado em conta que, a quimissorção de CO_2 realizada por ZHANG e SMIRNIOTIS^[95] se procedeu a uma temperatura superior a de início de dessorção desta molécula em sítios básicos fracos (100°C). Sendo assim, é bastante razoável a não identificação da presença destes sítios. O fato de terem encontrado dois grupos de dessorção de CO_2 a partir de 400°C e aqui ter sido verificado a presença de apenas um largo pico que vai de 450°C até 750°C pode ser justificado pela diferente taxa de aquecimento empregada na etapa de dessorção. Eles utilizaram $5^\circ\text{C}/\text{min}$ contra os $20^\circ\text{C}/\text{min}$ aplicados no presente trabalho.

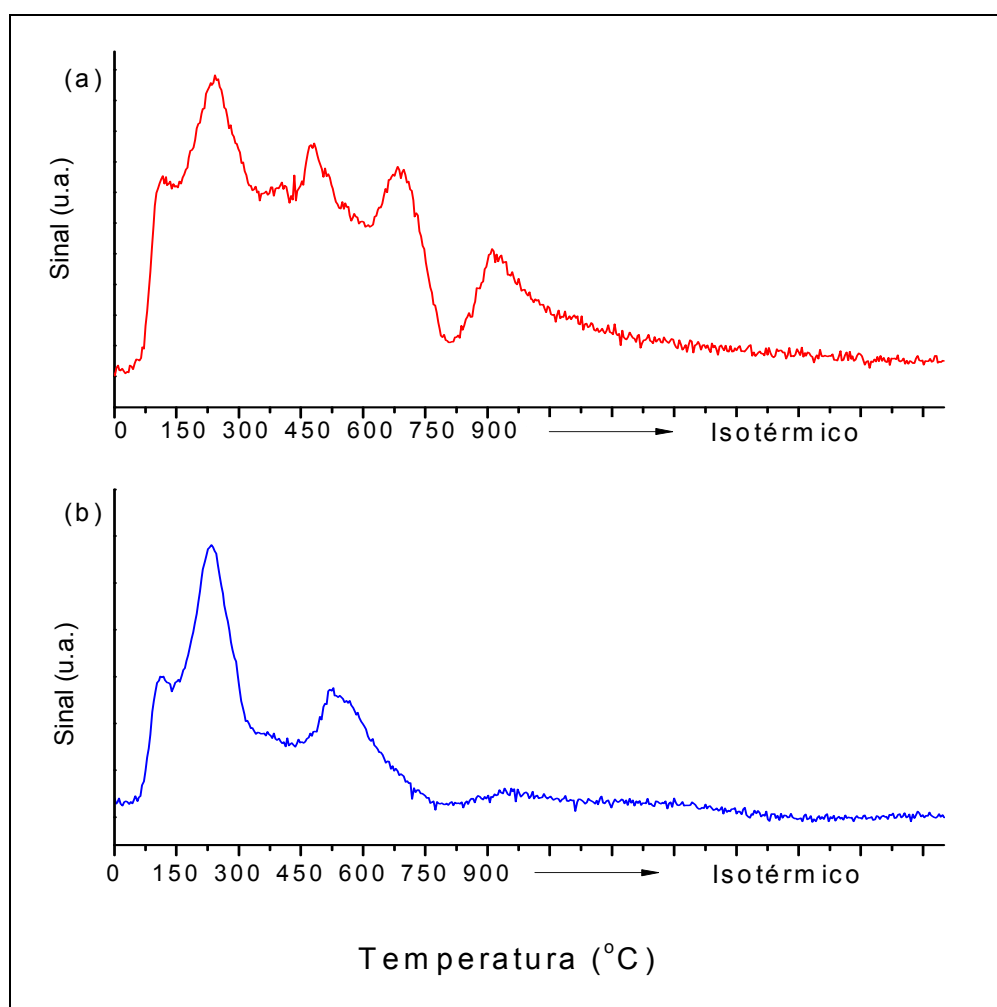


Figura 6.8: TPD de CO_2 : (a) Li/Ce/MgO e (b) Li/MgO.

A Tabela 6.2 apresenta os valores, em $\mu\text{mol}/\text{g}$, da quantidade de CO_2 dessorvido para cada tipo de sítio encontrado nos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO.

Tabela 6.2: Quantidade de CO₂ dessorvido por tipo de sítio nos catalisadores.

Catalisador	Tipo de Sítio (µmol/g)			
	Fraco	Moderado	Forte	Muito Forte
Li/Ce/MgO	16,2	12,8	7,2	8,7
Li/MgO	21,1	0,00	9,6	1,1

Através da análise de quimissorção de CO₂ por meio de DRIFT, a temperatura ambiente, em amostras de CeO₂, NATILE *et al.*^[112] observaram sítios básicos e sítios complexos constituídos por um sítio ácido de Lewis e um ânion de oxigênio vizinho insaturado coordenativamente, na amostra preparada pelo método de precipitação e tratada a temperatura de 650°C. Porém, constataram que o CO₂ não interagiu com a superfície da amostra preparada pelo mesmo método, mas tratada a 250°C. Concluíram desta forma, que esta amostra tratada a 250°C já deveria ter reagido com o dióxido de carbono presente na atmosfera.

ISTADI e AMIN^[116] estudaram a basicidade do CeO₂ puro, obtido comercialmente, através de análise de TPD de CO₂ e verificaram que o sólido não apresentou nenhum tipo de sítio básico. Este mesmo resultado também foi encontrado por CHOUDHARY *et al.*^[114] Entretanto, é importante ressaltar que a temperatura em que foi realizada a adsorção nos estudos feitos por Istadi e Amin foi de 100°C, ou seja, bem superior à temperatura empregada neste trabalho, que foi de 25°C. Dessa forma, a temperatura elevada pode não ter favorecido a adsorção do CO₂.

Estudos sobre a basicidade do MgO promovido com óxidos de terras-raras mostraram que o número total de sítios básicos e a distribuição do tipo de sítio (fraco, moderado, forte ou muito forte) é bastante dependente do promotor empregado e de sua concentração.^[115] E que a adição do promotor resulta em um aumento na basicidade do catalisador. Associaram este resultado a uma criação adicional de espécies de O²⁻ de baixa coordenação (3 ou 4) na superfície, já que a presença de sítios básicos fortes nos óxidos de terras-raras puros é muito menor do que a observada no catalisador promovido. Desta forma, o aumento na basicidade não poderia ser atribuída pela presença de uma fase separada de óxido de terra-rara no MgO.

Pode ser constatado, assim, que a presença ou não de sítios básicos no CeO_2 depende do método de preparo da amostra e a temperatura empregada na quimissorção na análise de TPD. Como neste trabalho não foi sintetizado o CeO_2 puro pelo mesmo método utilizado no preparo dos catalisadores, a investigação da basicidade da cérta não foi realizada. Dessa forma, as características básicas diferentes presentes no catalisador Li/Ce/MgO não podem ser atribuídas exclusivamente á basicidade característica do óxido de cério. Devendo, portanto, ser justificadas por mais um fator. Os defeitos ocasionados pela inserção do CeO_2 no catalisador de Li/MgO , resultando na formação de vacâncias de oxigênio, devem ser também os responsáveis pelo aumento no teor e no tipo de sítio básico apresentado pelo catalisador promovido.

Esse aumento na quantidade de sítios básicos provavelmente deve resultar em um comportamento diferente perante a reação de acoplamento oxidativo do metano. Estudos anteriores para a reação de AOM sobre óxidos de terras-raras mostraram que a basicidade do catalisador é crucial para esta reação causando uma melhora na seletividade a C_2 .^[114]

Uma outra observação que pode ser feita através da análise de TPD de CO_2 é que os sítios básicos muito fortes presentes no catalisador Li/Ce/MgO não devem ser os responsáveis pela melhora na atividade do mesmo, pois a temperatura em que a molécula de CO_2 é capaz de se dessorver deste sítio é maior que a temperatura empregada na reação (800°C). Sendo assim, o CO_2 gerado na reação de AOM e que é adsorvido no sítio básico muito forte permanece na superfície do catalisador. Portanto, estes sítios ficam bloqueados durante a reação, o que os torna incapazes de participarem da mesma.

CHOUHARY *et al.*^[114], concluíram em seus trabalhos, que apenas sítios básicos moderados e fortes estão envolvidos no processo de acoplamento oxidativo do metano, sendo esses sítios os responsáveis pela atividade do catalisador. Dessa forma, pode ser esperado que o catalisador promovido apresente uma melhor resposta perante a reação de AOM, não apenas pelo fato de possuir maior número total e tipo de sítios básicos, mas principalmente por possuir sítios moderados (visto que o Li/MgO não os possui) e sítios fortes em maior quantidade que o Li/MgO .

O aumento na basicidade do catalisador também pode ser responsável pela estabilidade do material perante a obstrução dos sítios por depósitos de carbono. Catalisadores ácidos são conhecidos por facilitarem a reação de decomposição do

metano, entretanto, eles podem promover também reações de craqueamento, polimerização e, conseqüentemente, a produção de carbono. Aumentando a basicidade do catalisador ocorre uma diminuição na formação de carbono na superfície catalítica. PURNOMO *et al.*^[117] mostraram que a adição de céria em catalisadores de Ni/ZrO₂ aumentaram a basicidade do material e promoveram a redução da formação de carbono durante a reação de reforma a vapor.

GONÇALVES *et al.*^[118] mostraram que o catalisador Li/Ce/MgO apresentou uma melhor conversão do metano e uma melhor seletividade em relação ao catalisador sem a adição de CeO₂, entretanto não foi analisado se houve uma melhoria na estabilidade. Além disso, não foram avaliadas as modificações estruturais e químicas que devem ter sido conferidas ao material pela introdução do óxido de terra-rara.

Portanto, espera-se também que, neste trabalho, a atividade do catalisador seja mantida por um período mais longo no catalisador promovido com céria do que com o catalisador não promovido. E que a céria atue de forma semelhante, evitando a deposição de carbono na superfície catalítica, durante a reação de acoplamento oxidativo do metano.

Os perfis de TPD de O₂ para os catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO estão apresentados nas Figuras 6.9 e 6.10 (em escalas diferentes) em relação aos respectivos pré-tratamentos a que foram submetidos.

Através da Figura 6.9, pode se observado que o catalisador Li/Ce/MgO mostra uma diferença muito pequena no perfil de TPD de O₂ em relação ao tipo de pré-tratamento, apresentando um teor de O₂ liberado levemente superior no pré-tratamento realizado com presença de O₂ do que com o pré-tratamento realizado apenas com He. Já o perfil de CO₂ liberado é bastante semelhante em ambos os pré-tratamentos, onde a quantidade de CO₂ dessorvida é pequena e bem inferior a de O₂.

Em relação à Figura 6.10, pode ser verificado que o catalisador Li/MgO apresenta perfil de TPD de O₂ dependente do tipo de pré-tratamento realizado. Quando pré-tratado com O₂ a quantidade dessa molécula adsorvida no catalisador durante a análise de TPD é bem superior à adsorvida na amostra de catalisador submetida ao pré-tratamento com He puro. Em relação ao CO₂ ambas as amostras liberaram uma pequena quantidade deste durante a análise, independente do tipo de

pré-tratamento.

As faixas de temperatura nas quais as moléculas de O_2 são capazes de se desorver da superfície catalítica durante a análise de TPD são também dependentes do tipo de sítio em que a molécula está adsorvida. Para desorção nas temperaturas entre 50°C - 400°C , 400°C - 750°C e 750°C - 950°C são caracterizados os sítios fracos, moderados e fortes, respectivamente. Entretanto, para a faixa de temperatura onde são considerados os sítios fortes é atribuída também que certa quantidade de O_2 liberado seja proveniente do oxigênio da rede do catalisador.

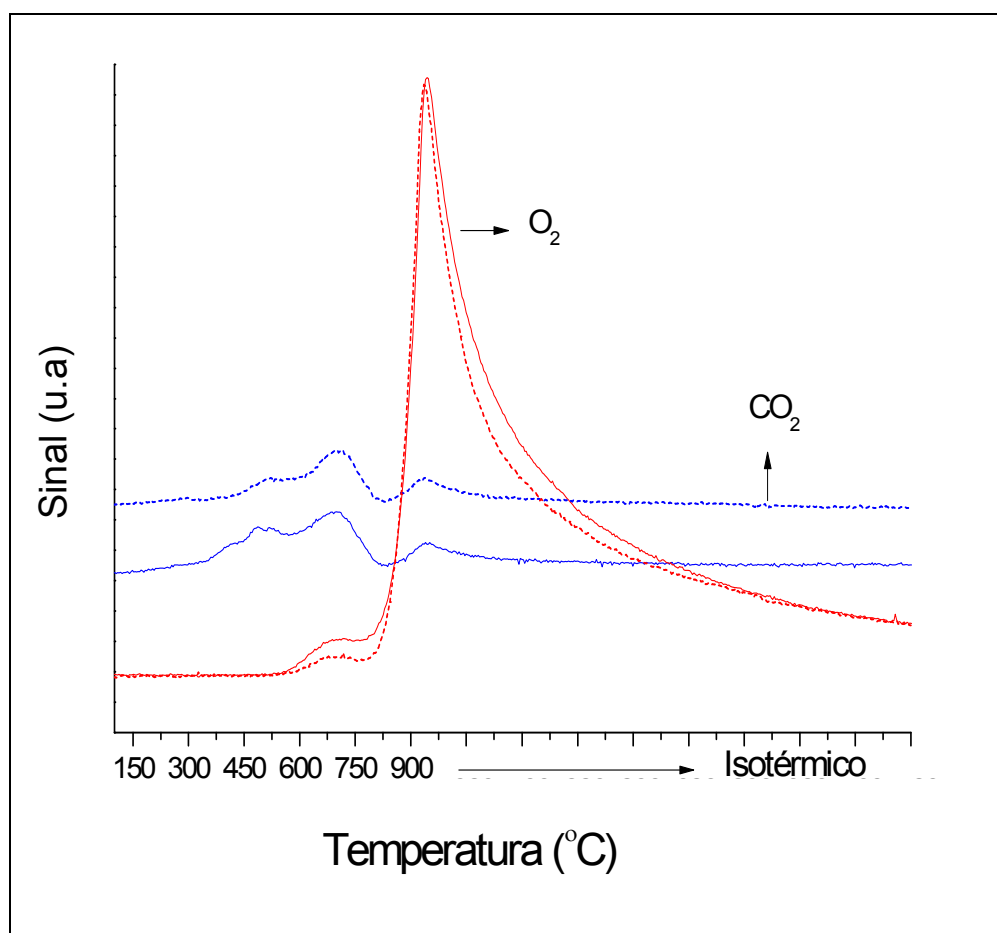


Figura 6.9: TPD DE O_2 do Li/Ce/MgO. (—) Pré-tratamento com O_2 e (---) Pré-tratamento com He.

Confrontando os dados obtidos para os dois catalisadores pode ser constatado que o pré-tratamento com O_2 apresenta resultados melhores para ambos os

catalisadores. Além disso, o teor de CO_2 liberado pelas superfícies dos catalisadores após a análise mostra que ambos os materiais ainda possuem espécies de carbonatos na rede, já que as amostras não entraram em contato com o ar atmosférico após o pré-tratamento.

Em ambos os catalisadores, Li/MgO e Li/Ce/MgO, os tipos de sítios identificados são os mesmos, moderados e fortes, porém a grande predominância é de sítios fortes, sendo os sítios moderados em quantidade bastante inferior, independente do tipo de pré-tratamento aplicado as amostras.

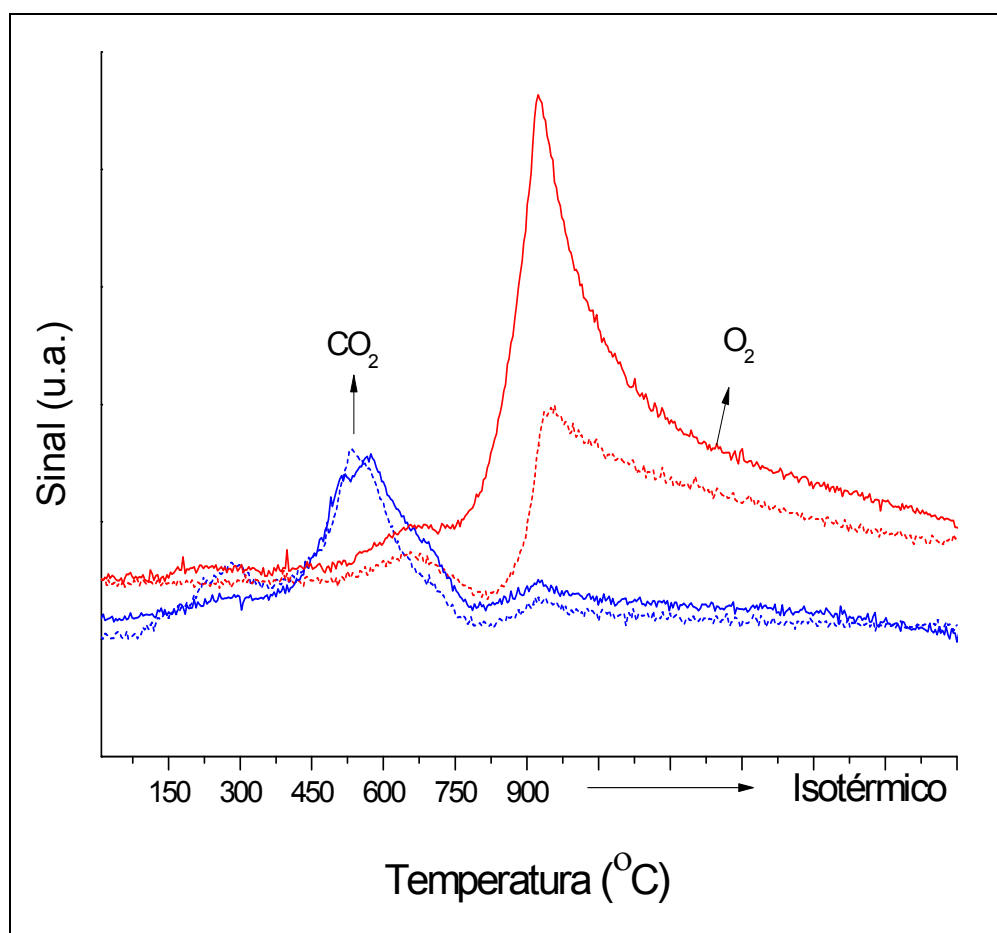


Figura 6.10: TPD DE O_2 do Li/MgO. (—) Pré-tratamento com O_2 e (---) Pré-tratamento com He.

CHOUHARY *et al.*^[113] através da análise de TPD de O_2 (quimissorvido a

100°C) verificaram que o catalisador MgO/La₂O₃ possuía os três tipos de sítios (fracos, moderados e fortes). Dessa forma, pode ser sugerido que a presença de sítios fracos tenha sido devida a presença da fase La₂O₃. Entretanto, no presente trabalho pôde ser verificado que a introdução do CeO₂ não conferiu ao material sítios diferentes para a adsorção de O₂, mas sim, elevou a quantidade dos sítios fortes já presentes.

Tabela 6.3: Quantidade de O₂ e CO₂ liberada nas superfícies dos catalisadores após pré-tratamento com He.

Catalisador	Tipo de Sítio de O ₂ (μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)
	Moderado e Forte	
Li/Ce/MgO	213,4	12,9
Li/MgO	33,0	14,3

6.5. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Amostras do catalisador Li/Ce/MgO, pré-tratadas de maneira diferentes (com fluxo de O₂ e de He), foram submetidas a uma análise de reação a temperatura programada onde a mistura reacional era constituída apenas por CH₄ diluído em hélio, sendo mantida a sua alimentação de forma constante durante toda a análise.

A Figura 6.11 mostra o perfil apresentado pelas amostras durante a análise. Pode ser verificado que nos dois tipos de pré-tratamento as amostras apresentaram comportamentos bastante semelhantes em relação à formação dos produtos.

Quando não há introdução de oxigênio como reagente juntamente com o metano, a reação de decomposição do CH₄ se torna predominante, o que é confirmado pela elevada liberação de hidrogênio, acompanhado pela formação de H₂O e CO₂. Uma outra observação que pode ser feita é a possível existência de mais de um tipo de sítio ativo responsável pela decomposição do metano, visto que o perfil de liberação de H₂ apresenta a formação de três picos distintos. Além disso, pode ser verificado que a amostra submetida ao pré-tratamento com He apresentou uma quantidade de hidrogênio liberada bem superior à amostra pré-tratada com O₂, podendo-se concluir que o pré-tratamento em atmosfera oxidante deve ter favorecido a estocagem de certa quantidade de oxigênio na rede do catalisador. Esse volume de oxigênio armazenado deve ter contribuído para a diminuição da taxa de decomposição

do metano, conseqüentemente, diminuindo o teor de H_2 liberado e a deposição de carbono na superfície catalítica proveniente da decomposição.

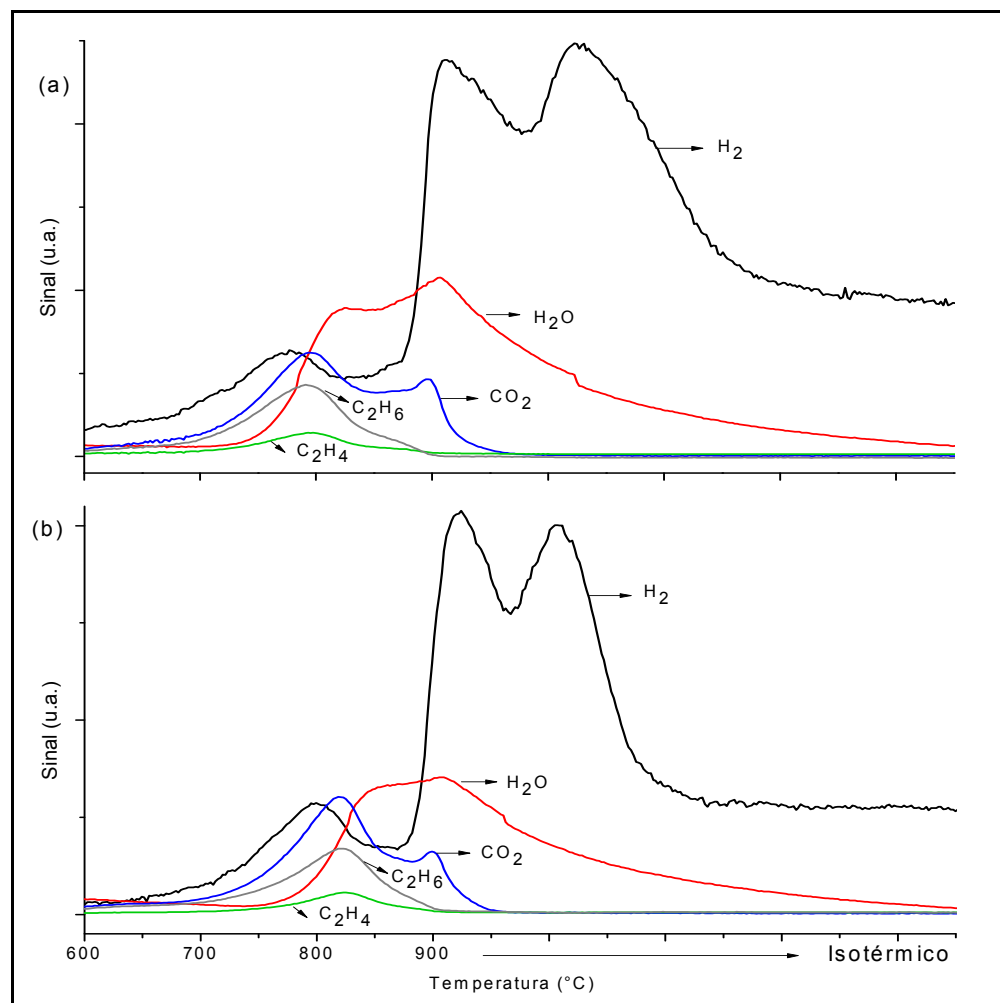


Figura 6.11: TPSR do catalisador Li/Ce/MgO com CH_4/He . a) Pré-Tratamento com He; b) Pré-Tratamento com O_2 .

Por outro lado, como o TPD de O_2 do Li/Ce/MgO pré-tratado de forma distinta não apresentou nenhuma diferença significativa, pode ser sugerido que, ao invés de ter aumentado o volume de oxigênio estocado, o pré-tratamento com O_2 deve ter modificado a estrutura do catalisador conferindo a este material espécies ativas de oxigênio diferentes das existentes na amostra pré-tratada com He. Entretanto, como o perfil de liberação de H_2 é igual, apresentando os mesmos três picos nas mesmas temperaturas, dificilmente isso seria possível, isto é, provavelmente a existência de

sítios ativos distintos resultaria em comportamentos também distintos. Sendo assim, uma hipótese plausível é que, realmente, a presença de céria deve facilitar a estocagem de oxigênio na rede do catalisador, inclusive à temperatura ambiente, mesmo este tendo sido submetido ao pré-tratamento com He. Ou seja, os sítios ativos existentes no catalisador promovido não se alteram na etapa de pré-tratamento e são independentes do gás utilizado nesta etapa. O que varia é a quantidade de O₂ armazenado na rede do catalisador e que depende da concentração desta molécula na atmosfera em que a amostra é submetida. Essa hipótese é reforçada pela análise de TPD de O₂ para o catalisador Li/MgO, onde o pré-tratamento realizado nas amostras conferiu propriedades diferentes no material, que apresentou perfis de adsorção de O₂ dependente do gás utilizado no pré-tratamento.

A Tabela 6.5 apresenta os valores (em µmol/g) dos produtos formados durante a reação de decomposição do metano no catalisador Li/Ce/MgO pré-tratado com He e O₂.

Tabela 6.4: Quantidade em µmol/g dos produtos analisados na reação de decomposição de CH₄ para o Li/Ce/MgO pré-tratado com O₂ e He.

Pré-Tratamento	^a H ₂	^b H ₂	^c H ₂	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ O
He	305,8	1144,5	2681,8	559,1	301,2	91,1	1622,8
O₂	284,7	768,7	1235,6	421,3	219,2	54,7	968,0

a, b e c se referem ao 1º, 2º, e 3º pico de H₂ respectivamente.

Adicionalmente, um fato importante observado nesta análise, foi que, após a sua finalização, as amostras apresentaram uma coloração acinzentada. Enquanto que o catalisador fresco possui cor branca. Esse dado é mais um indicativo da ocorrência da reação de decomposição do metano que resulta, provavelmente (visto a alteração de cor das amostras), na deposição de coque na superfície catalítica. Além disso, o catalisador Li/Ce/MgO pré-tratado com He apresentou um tom de cinza mais escuro que o catalisador pré-tratado com O₂, sugerindo que houve uma maior deposição de carbono no catalisador sem estoque adicional de oxigênio.

As análises de TPSR do Li/Ce/MgO (pré-tratado com He ou com O₂) nas condições características de alimentação para o AOM (CH₄/O₂ = 2) estão apresentadas na Figura 6.12. Novamente o tipo de pré-tratamento mostrou ter um

papel importante no desempenho do catalisador.

Com base na Figura 6.12, pode ser verificado, que o material pré-tratado com O_2 apresentou perfis mais estáveis de conversão de O_2 e de formação dos produtos do que o material pré-tratado com He. Os perfis de formação de água e de dióxido de carbono apresentaram linhas com inclinações menos acentuadas na amostra com pré-tratamento em atmosfera oxidante. Além de ser percebido que o consumo de O_2 da fase gasosa, após ter sido completo, teve um tempo de retorno mais prolongado nessa mesma amostra.

Através desses dados, pode ser concluído que, mesmo havendo alimentação de O_2 na mistura reacional, são as espécies de oxigênio presentes no retículo catalítico que desempenham a importante função de estabilidade do sólido, e que o O_2 da fase gasosa deve ser utilizado, principalmente, para a regeneração dos sítios ativos do catalisador, impedindo que a reação seja conduzida a oxidação total. Adicionalmente, o teor de oxigênio estocado na rede deve favorecer também essa regeneração dos sítios ativos, tornando a troca, a reposição de espécies de oxigênio, mais facilitada e homogênea, devendo ocorrer nas duas direções, do interior para a superfície, via oxigênio estocado, e da superfície para o interior, via oxigênio da alimentação.

Dessa forma, mesmo o catalisador pré-tratado com He sendo ativo para a reação de AOM, ou seja, há também a introdução de oxigênio na fase gasosa durante a reação, este material não apresenta o mesmo comportamento. Pode ser sugerido, então, que o O_2 estocado é de extrema importância para a manutenção da estabilidade que pode ser atribuída ao catalisador promovido com cério, não sendo esta estabilidade alcançada de forma igualmente eficaz apenas com o oxigênio presente na alimentação. Novamente a etapa de pré-tratamento com O_2 se apresenta como sendo de grande valor, conferindo ao material características melhores em relação à reação de interesse.

De forma a confirmar a estabilidade conferida ao material pela introdução de CeO_2 a Figura 6.13 mostra o comportamento dos catalisadores Li/Ce/MgO e Li/MgO quando submetidos a 24 h seguidas de reação de acoplamento oxidativo do metano com razão molar $CH_4/O_2 = 5$ a temperatura isotérmica de $750^\circ C$. Ambos os catalisadores passaram pela etapa de pré-tratamento com O_2 .

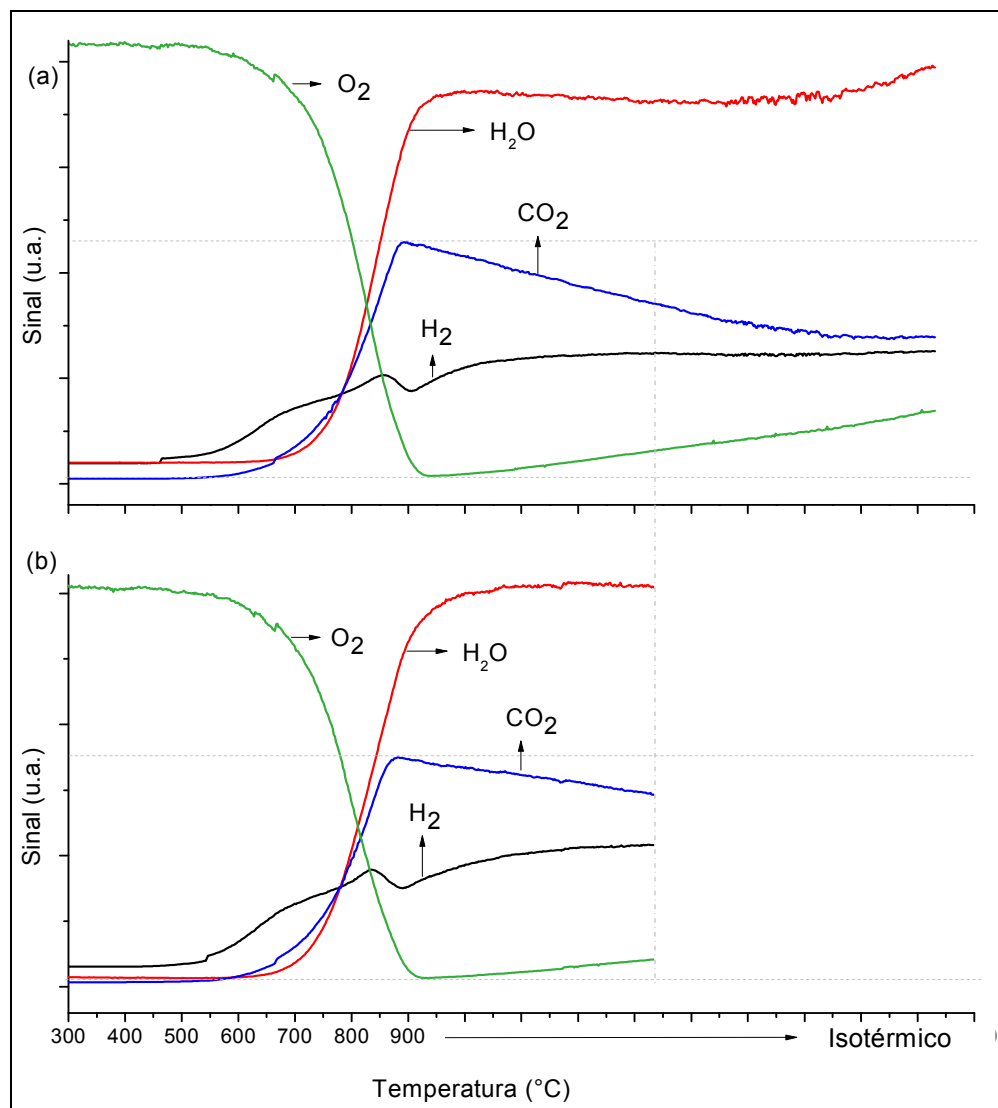


Figura 6.12: TPSR CH₄:O₂ (2:1) no catalisador Li/Ce/MgO. a) pré-tratamento com He, b) pré-tratamento com O₂.

Pode ser verificado que o catalisador Li/Ce/MgO apresenta um comportamento mais estável durante a reação de AOM que o catalisador Li/MgO, mostrando um suave decaimento nas linhas que descrevem a formação dos produtos, o que indica uma pequena diminuição na conversão inicial. Entretanto, o catalisador sem adição de CeO₂ mostra uma queda constante de formação de produtos durante toda a reação. Dessa forma, pode ser ratificado que a adição do óxido de terra-rara confere maior estabilidade térmica ao material, durante um tempo relativamente elevado (24 h), sob condições reacionais.

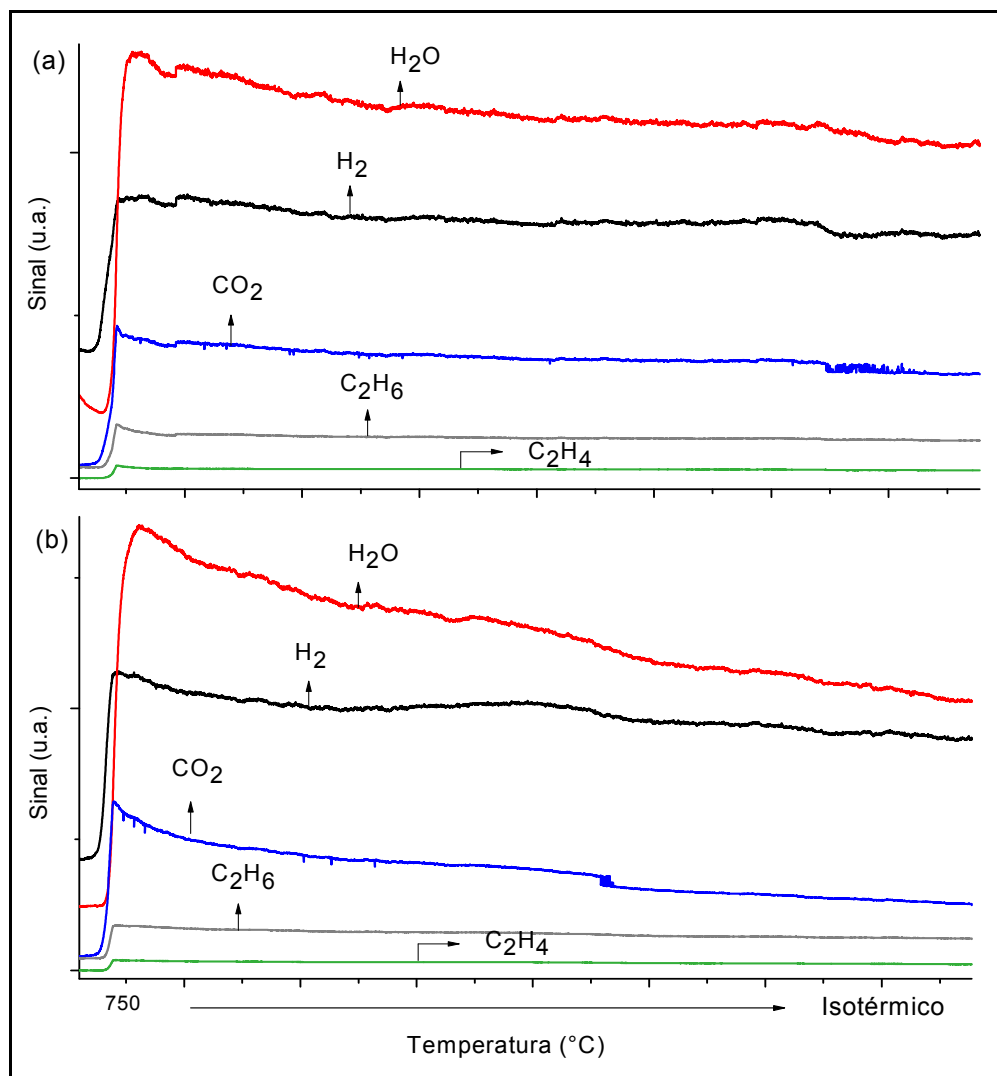


Figura 6.13: 24 h de reação com $\text{CH}_4:\text{O}_2(5:1)$, pré-tratamento com O_2 . a) catalisador Li/Ce/MgO, b) catalisador Li/MgO.

6.6. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

Conforme apresentado anteriormente, as amostras de Li/Ce/MgO submetidas a análise de reação a temperatura programada com CH_4/He apresentaram coloração acinzentadas características de deposição de carbono, que provavelmente são responsáveis pela diminuição da atividade catalítica ocasionada pelo bloqueio dos sítios ativos pelas espécies de carbono. Com base nisto, estas mesmas amostras passaram, imediatamente após a análise de TPSR de CH_4/He , por uma avaliação de oxidação a temperatura programada, com o intuito de confirmar a deposição de coque

e a influência do pré-tratamento na intensidade dessa deposição.

Na Figura 6.14, estão apresentadas a evolução da liberação do CO_2 formado pela reação do oxigênio alimentado com as espécies de carbono depositadas na superfície catalítica.

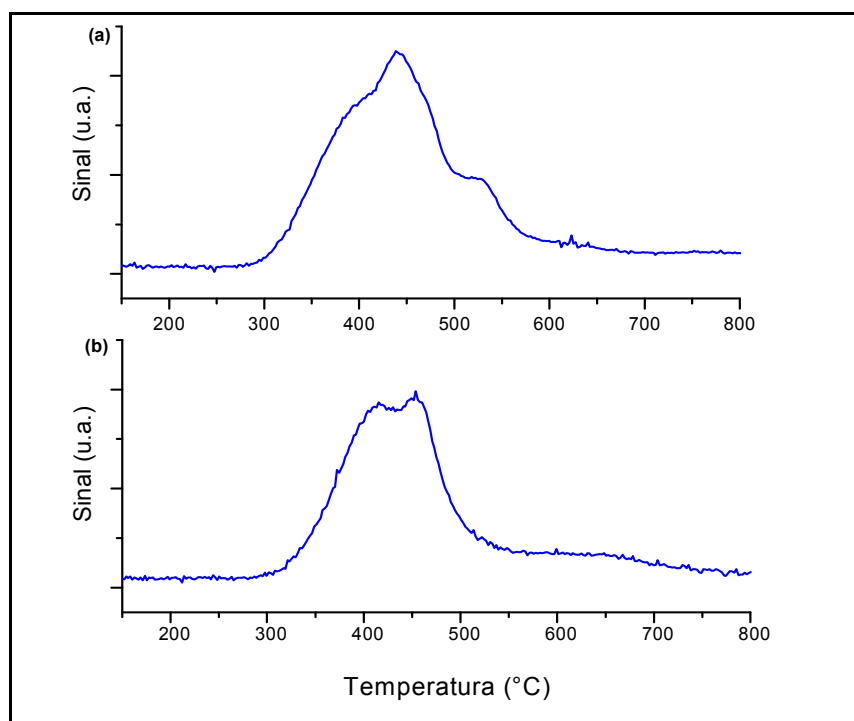


Figura 6.14: TPO do catalisador Li/Ce/MgO utilizado no TPSR CH_4/He . a) pré-tratamento com He; b) pré-tratamento com O_2 .

Mais uma vez é verificada a importância da etapa de pré-tratamento no comportamento do catalisador. A amostra de catalisador pré-tratada com O_2 apresentou um pico de liberação de CO_2 mais estreito e mais curto, indicando um menor volume de CO_2 desorvido, e conseqüentemente, indicando que houve uma menor deposição de carbono durante a reação de decomposição do metano nesta amostra. Sendo assim, pode ser sugerido que o oxigênio estocado na rede do catalisador é capaz de promover a oxidação das espécies de carbono formadas durante a reação, mas como não houve a introdução de O_2 na alimentação, os sítios ativos não puderam ser regenerados, não impedindo, desta forma, que certa quantidade de coque ainda fosse depositado sobre eles. Portanto, a promoção do

catalisador com óxido de cério é um diferencial na estrutura do material, minimizando o envenenamento do catalisador por coque, mas que pode ter a sua potencialidade elevada quando o mesmo é submetido ao pré-tratamento com O₂.

A Tabela 6.6 apresenta os valores (em μmol/g) de CO₂ formados durante a análise de TPO para o catalisador Li/Ce/MgO pré-tratado com O₂ e He.

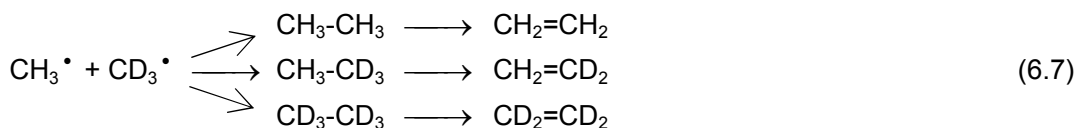
Tabela 6.5: Quantidade de CO₂ formada na análise de TPO do catalisador Li/Ce/MgO.

Pré-Tratamento	CO ₂ (μmol/g)
He	576,7
O ₂	492,5

6.7. Análise Reacional com Moléculas Marcadas

A investigação do mecanismo do Acoplamento Oxidativo do Metano por moléculas marcadas é uma técnica, que nos últimos anos, vem se tornando bastante frequente.

A reação realizada a partir de uma mistura de CH₄ + CD₄ está representada abaixo de forma simplificada, onde é sugerida a formação de radicais metila e os diversos caminhos possíveis para a formação dos produtos primários e/ou secundários (etanos + etenos) provenientes da mistura isotópica:



Por outro lado, se houver a formação de radicais CH₂[•] juntamente com os radicais metila na superfície do catalisador e igualmente forem liberados para a fase gasosa, poderão ser formados diversos tipos de etano através das combinações possíveis entre os hidrogênios e deutérios.

Dessa forma, a análise da composição dos produtos é um reflexo do mecanismo que se procede durante a reação, sendo, portanto, uma ferramenta

bastante útil para a sua determinação. As reações em pulso realizadas foram analisadas no CG-MS onde as massas dos diversos tipos de etanos e etenos foram acompanhadas.

Para uma mesma carga de catalisador foram realizadas aproximadamente 5 pulsos, onde foi verificado que o perfil observado dos produtos não se alterou significativamente após o segundo pulso, porém pôde ser conferido diferentes resultados entre o primeiro e segundo pulso. Por esta razão, serão apresentadas apenas as características identificadas nesses dois primeiros pulsos durante as análises.

A Tabela 6.7 mostra os fragmentos de massa atômica que foram acompanhados nos resultados e os respectivos produtos os quais identificam.

Tabela 6.6: Fragmentos de massa atômica dos produtos investigados.

Isótopos (etano)	Fragmentos (u.m.a.)	Isótopos (eteno)	Fragmentos (u.m.a.)
CH ₃ -CH ₃	30	CH ₂ =CH ₂	28
CH ₃ -CH ₂ D	31	CH ₂ =CHD	29
CH ₃ -CHD ₂	32	CHD=CHD	30
CH ₂ D-CH ₂ D	32	CH ₂ =CD ₂	30
CH ₂ D-CHD ₂	33	CHD=CD ₂	31
CH ₃ -CD ₃	33	CD ₂ =CD ₂	32
CHD ₂ -CHD ₂	34	-	-
CH ₂ D-CD ₃	34	-	-
CHD ₂ -CD ₃	35	-	-
CD ₃ -CD ₃	36	-	-

Primeiro pulso:

Analisando o pico de **etano** e seus respectivos fragmentos de massas foram observados os seguintes aspectos:

- não houve formação de CD_3-CD_3 .

- a maior massa identificada foi de 32 u.m.a. indicando a presença do etano CH_2D-CH_2D ou de CH_3-CHD_2 .

- a intensidade do fragmento de 32 u.m.a. foi maior que o de 30 u.m.a., que representa o CH_3-CH_3 , sendo este em torno de 41% do primeiro.

- Não houve presença de fragmentos adicionais em quantidades significativas.

Já a análise do pico referente ao **etano** foi constatado que:

- a presença de $CH_2=CH_2$ (28 u.m.a.), $CD_2=CD_2$ (32 u.m.a.), sendo o fragmento de 28 u.m.a. em maior quantidade.

- a quantidade do fragmento de 30 u.m.a. era em valor tão reduzido que não deve estar associada aos outros isótopos: $CH_2=CD_2$ ou $CHD=CHD$, devendo ser, portanto, proveniente da ionização do $CD_2=CD_2$.

Segundo Pulso:

Através da análise do pico referente ao **Etano** foi verificado que:

- a intensidade do fragmento de 30 u.m.a. foi maior que o de 32 u.m.a., onde este representou 83% do primeiro.

- não houve presença de fragmentos adicionais em quantidades significativas.

O pico referente ao **Etano** apresentou as seguintes características:

- o fragmento de 32 u.m.a. diminuiu cerca de 26 % do primeiro pulso para o segundo.

- novamente não houve a presença de fragmentos adicionais em quantidades significativas.

Através das observações retiradas das análises de CG-MS das reações de

AOM com a mistura de $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ podem ser sugeridas algumas hipóteses:

- 1) a não observação do isótopo $\text{CD}_3\text{-CD}_3$ é um indício de que realmente a taxa de reação do isótopo mais leve é mais rápida que a taxa do isótopo pesado, o que induz a concluir que a reação possui como etapa determinante a quebra da ligação C-H na superfície do catalisador.
- 2) Levando-se em conta que é mais fácil ocorrer a quebra de ligações C-H do que a quebra de ligações C-D e o fato de que o fragmento de 32 u.m.a. estar em maior quantidade que o fragmento de 30 u.m.a. no pico de etano, é mais razoável acreditar que esta massa se refira ao composto $\text{CH}_3\text{-CHD}_2$.
- 3) A presença do $\text{CH}_3\text{-CHD}_2$ leva a concluir que além dos sítios de ativação irreversível do metano há também os sítios de ativação reversível durante a reação de AOM. A não identificação de nenhum radical CD_3 induz a pensar que o deutério se liga mais fortemente ao sítio e que o tempo de análise, por ser em pulso, ou seja, um tempo bastante curto, pode não ser suficiente para observar compostos com este radical.
- 4) Uma outra constatação de que a etapa determinante da reação é a quebra da ligação C-H pode ser feita levando-se em conta que a quantidade de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ presente é maior que do seu isótopo e que a quantidade de $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ é menor que o seu isótopo, ou seja, o $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ deve ter sido mais rapidamente desidrogenado ao seu respectivo eteno do que o etano deuterado.
- 5) A presença do eteno, $\text{CD}_2=\text{CD}_2$, indica que o $\text{CH}_3\text{-CHD}_2$ foi desidrogenado por um mecanismo de adsorção dissociativa, onde os CH_2^* adjacentes formaram os $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, assim como os CD_2^* adjacentes deram origem aos $\text{CD}_2=\text{CD}_2$. Para se ter total certeza desse mecanismo seria de grande importância a análise dos isótopos de hidrogênio que foram formados, porém, nesses estudos não foi possível essa investigação pois o gás de arraste utilizado no CG-MS foi o He, que impede a observação da presença do H_2 .
- 6) O segundo pulso nos indica que o TOF (*Turnover Frequency*) para o metano deuterado é menor que para o metano não deuterado, visto que o fragmento de 30 u.m.a. passou a ser maior que o do fragmento de 32 u.m.a. no pico de etano no segundo pulso. Além disso, deve ter ocorrido uma diminuição dos sítios disponíveis que devem estar ligados ao deutério da quebra da ligação C-D durante o primeiro pulso. Essa observação é fortalecida pela redução do teor do fragmento de 32 u.m.a. no pico de eteno, também no segundo pulso.

Uma outra reação que auxilia na determinação do mecanismo é a realizada com a mistura $\text{CH}_4 + {}^{18}\text{O}_2$. Como o catalisador Li/Ce/MgO foi sintetizado e é pré-tratado com a molécula de oxigênio de massa molar 16, os subprodutos CO_2 e CO provenientes da reação onde o oxigênio de massa molar 18 é utilizado como reagente, são indicativos bastante seguros do caminho percorrido pela reação de acoplamento oxidativo do metano. Dessa forma, as massas molares dessas substâncias podem descrever se houve a participação da superfície catalítica nas suas formações, ou se apenas a fase gasosa foi a responsável por esta etapa. Sendo assim, os resultados das reações analisados pelo CG-MS também tiveram determinados fragmentos de massas acompanhados. Os fragmentos que puderam ser acompanhados foram apenas os relacionados ao dióxido de carbono, pois o equipamento de CG-MS é constituído por apenas uma coluna onde não é possível a identificação do monóxido de carbono. A Tabela 6.8 apresenta as massas investigadas.

Tabela 6.7: Fragmentos de massa de CO_2 investigados.

Isótopos	Fragmentos (u.m.a.)
CO_2^{16}	44
$\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$	46
CO_2^{18}	48

De forma semelhante ao que se procedeu nas reações onde foi empregado o CD_4 também como reagente, foi utilizado uma mistura diluída de $\text{CH}_4 : \text{O}_2^{18} : \text{He}$, onde, para uma mesma carga de catalisador (0,075 g) foram feitos 5 injeções de pulsos, sendo igualmente observados aspectos diferenciados entre a primeira e a segunda injeção, onde as demais se mostraram semelhantes a segunda. Por esta razão, serão analisados apenas os perfis apresentados no primeiro e segundo pulsos.

Primeiro Pulso.

Analisando os fragmentos de massa do pico de CO_2 foi verificado que:

- Os principais fragmentos de massas identificados foram, na ordem de maior intensidade, 44 u.m.a., 46 u.m.a. e 48 u.m.a.. Indicando as presenças dos três isótopos

$C^{16}O_2$, $C^{16}O^{18}O$ e $C^{18}O_2$, respectivamente.

Segundo Pulso.

O pico referente ao CO_2 apresentou as seguintes características:

- Os principais fragmentos de massas foram, na ordem de maior intensidade, 46 u.m.a., 48 u.m.a. e 44 u.m.a.. Indicando novamente as presenças dos três isótopos $C^{16}O^{18}O$, $C^{18}O_2$ e $C^{16}O_2$, respectivamente, porém em ordem de intensidades distinta do primeiro pulso.

Com essas características também podem ser inferidas algumas discussões:

- 1) O resultado indica que ocorre uma troca entre o oxigênio da fase gasosa com o oxigênio presente na rede do catalisador, já que foi introduzido apenas o isótopo $^{18}O_2$ na mistura reacional.
- 2) O catalisador também é ativo para as reações de oxidação total, já que no primeiro pulso o $C^{16}O_2$ aparece em maior quantidade que os demais isótopos.
- 3) Levando-se em conta que a área superficial do catalisador é bastante baixa e considerando-se que o primeiro pulso tenha sido suficiente para que as espécies de oxigênio, presentes na superfície do catalisador, que compõem a monocamada tenham sido totalmente substituídas por espécies de ^{18}O , pode-se fazer a hipótese de que as espécies de oxigênio presentes nas camadas mais internas possuem mobilidade suficiente para se locomoverem para a superfície, tornando-se ativas para participarem da reação. Essa hipótese justificaria a presença de ^{16}O nas moléculas de dióxido de carbono após o segundo pulso, principalmente no caso do $C^{16}O_2$ que precisa que dois sítios com ^{16}O coexistam na mesma vizinhança. A probabilidade de isso ocorrer após o primeiro pulso seria muito reduzida se não fosse levado em conta a mobilidade das espécies e oxigênio na rede do catalisador.

Os resultados apresentados das reações realizadas com as moléculas marcadas (CD_4 e $^{18}O_2$) complementam e/ou confirmam os estudos das análises de caracterização do catalisador.

A não observação de adsorção de CH_4 na superfície do catalisador, na análise de TPD de CH_4 , já indicava que a ativação do mesmo ocorre via mecanismo de Eley-Rideal, onde esta etapa é considerada como determinante da reação. Este resultado

foi confirmado pelos produtos isotópicos formados com a reação feita com a mistura $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ e O_2 , onde foi verificado também que tanto a ativação irreversível quanto a reversível coexistem durante a reação com o catalisador Li/Ce/MgO.

A verificação da ocorrência de difusão entre o oxigênio da rede do catalisador e o oxigênio da fase gasosa é reforçada pela análise de DRX que permitiu identificar a existência de duas fases com estrutura cúbica de face centrada no catalisador Li/Ce/MgO. Essas fases são capazes de realizar a regeneração dos sítios ativos que deve proceder via difusão de espécies de oxigênio. Adicionalmente, a análise de DRS comprovou que as bandas de absorção relacionadas ao CeO_2 são responsáveis pelas transições de transferência de carga entre os íons de cério e espécies de oxigênio. Outras análises que refletem esta afirmação são as de TPSR de CH_4 (para o Li/Ce/MgO) e a de estabilidade por 24 h (Li/Ce/MgO e Li/MgO). Na primeira análise houve a prevenção de deposição de carbono na superfície do catalisador devido ao oxigênio estocado durante o pré-tratamento, enquanto que na segunda o catalisador com o cério se mostrou mais estável perante todo o tempo de reação. Reforçando esta conclusão, a análise de TPD de O_2 mostrou que a adsorção de O_2 no catalisador promovido foi de aproximadamente 5 vezes superior ao valor observado no catalisador não promovido, indicando um elevado armazenamento de oxigênio que atua benéficamente na proteção da superfície catalítica por meio de difusão.

Em relação à seletividade, a reação de AOM com o $^{18}\text{O}_2$ mostrou que o catalisador Li/Ce/MgO possui sítios com atividade para a reação de oxidação total. Normalmente, sítios de caráter ácido são responsabilizados por mediar reações de decomposição, craqueamento e deposição de carbono, porém, com base no resultado de TPD de NH_3 , onde tais sítios não foram identificados, pode ser concluído que um ou mais tipo de sítio básico atua seletivamente para a reação de formação do subproduto CO_2 . Os sítios básicos conhecidos na literatura como sendo responsáveis pela formação de óxido de carbono são as espécies de oxigênio mais oxidadas e de ligações mais fracas, como por exemplo, O_2^- , O_2^{2-} e O^- . Dessa forma, através da análise de TPD de CO_2 , onde o catalisador Li/Ce/MgO apresenta todos os tipos de sítios básicos, onde os de ligação fraca, indubitavelmente, estão presentes, confirma a participação desses na reação indesejada de oxidação total.

6.8 Teste Catalítico

6.8.1 Análise de desempenho catalítico

A Tabela 6.9 mostra, de forma simplificada, as variáveis utilizadas no planejamento experimental e os seus respectivos valores, e a Tabela 6.10 mostra os experimentos realizados e as condições das variáveis empregadas. Ambas as tabelas apresentam também os valores das variáveis normalizadas, vistos que seus valores estão distribuídos de forma uniforme na região experimental. A normalização das variáveis foi feita através da seguinte equação:

$$x_{i,normalizado} = \frac{x_i - \left(\frac{x_{imáx} + x_{imin}}{2}\right)}{\left(\frac{x_{imáx} - x_{imin}}{2}\right)}, \quad -1 \leq x_{i,normalizado} \leq 1 \quad (6.8)$$

Tabela 6.8: Variáveis analisadas no planejamento experimental.

Nível	Temperatura (°C)	Vazão (mℓ/min)	Razão Molar (mol CH ₄ / mol O ₂)
-1	700	50	2
0	750	75	3,5
1	800	100	5

Esses valores de temperatura foram selecionados com base no que foi constatado através das análises de TPSR, onde a reação só começou a ocorrer após 650°C. Os valores de razão molar foram escolhidos com base nos dados encontrados na literatura, pois para ocorrer a reação de acoplamento oxidativo do metano é necessário que o oxigênio esteja em concentrações mais baixas que as equimolares em relação ao metano. Caso contrário a reação que ocorreria, predominantemente, seria a de oxidação total. Já a faixa de vazão molar foi estabelecida experimentalmente para que fosse possível conduzir a reação com o mínimo ou quase nenhum efeito difusivo.

Tabela 6.9: Experimentos realizados e suas respectivas condições de variáveis.

Planejamento Experimental		
Temperatura	Vazão	Razão Molar
-1	-1	-1
-1	-1	0
-1	-1	1
-1	0	-1
-1	0	0
-1	0	1
-1	1	-1
-1	1	0
-1	1	1
0	-1	-1
0	-1	0
0	-1	1
0	0	-1
0	0	0
0	0	1
0	1	-1
0	1	0
0	1	1
1	-1	-1
1	-1	0
1	-1	1
1	0	-1
1	0	0
1	0	1
1	1	-1
1	1	0
1	1	1

Os cálculos de conversão e seletividade foram feitos da seguinte maneira:

$$CH_{4\text{entra}} = CH_{4\text{nãoconsumido}} + CH_{4\text{consumido}} =$$

$$CH_{4\text{nãoconsumido}} + CO + CO_2 + 2\sum C_2 + 3\sum C_3 + 4\sum C_4 + \dots \quad (6.9)$$

onde o metano consumido está representado pelo balanço molar em função do número de carbonos nos produtos formados.

$$\text{Conversão } CH_4 = (CH_{4\text{entra}} - CH_{4\text{sai}}) / CH_{4\text{entra}} =$$

$$\frac{CO + CO_2 + 2\sum C_2 + 3\sum C_3 + 4\sum C_4 + \dots}{CH_{4\text{sai}} + CO + CO_2 + 2\sum C_2 + 3\sum C_3 + 4\sum C_4 + \dots} \quad (6.10)$$

onde a conversão do metano está representada em forma de fração molar e em função do balanço molar de carbonos nos produtos formados.

$$\text{Seletividade} = \frac{[\text{produto desejado}]}{\sum[\text{produtos formados}]} \quad (6.11)$$

sendo a razão descrita na equação (6.11) uma razão molar onde os produtos de interesse são o etano e eteno.

Todos os resultados obtidos no teste de desempenho catalítico estão apresentados no Apêndice A. Serão apresentados, a seguir, os resultados em forma gráfica para uma melhor percepção do comportamento da reação frente às modificações realizadas nas variáveis. As discussões sobre as influências dessas variáveis no acoplamento oxidativo do metano serão apresentadas posteriormente juntamente com as análises estatísticas.

As Figuras 6.15-6.17 mostram os resultados de conversão de metano, seletividade a etano e eteno e a razão molar CO_2/CO para as reações conduzidas a temperatura de $700^\circ C$, com razões molares dos reagentes iguais a $CH_4/O_2 = 2$, $CH_4/O_2 = 3,5$, $CH_4/O_2 = 5$ para vazões totais de 50 ml/min, 75 ml/min e 100 ml/min, respectivamente.

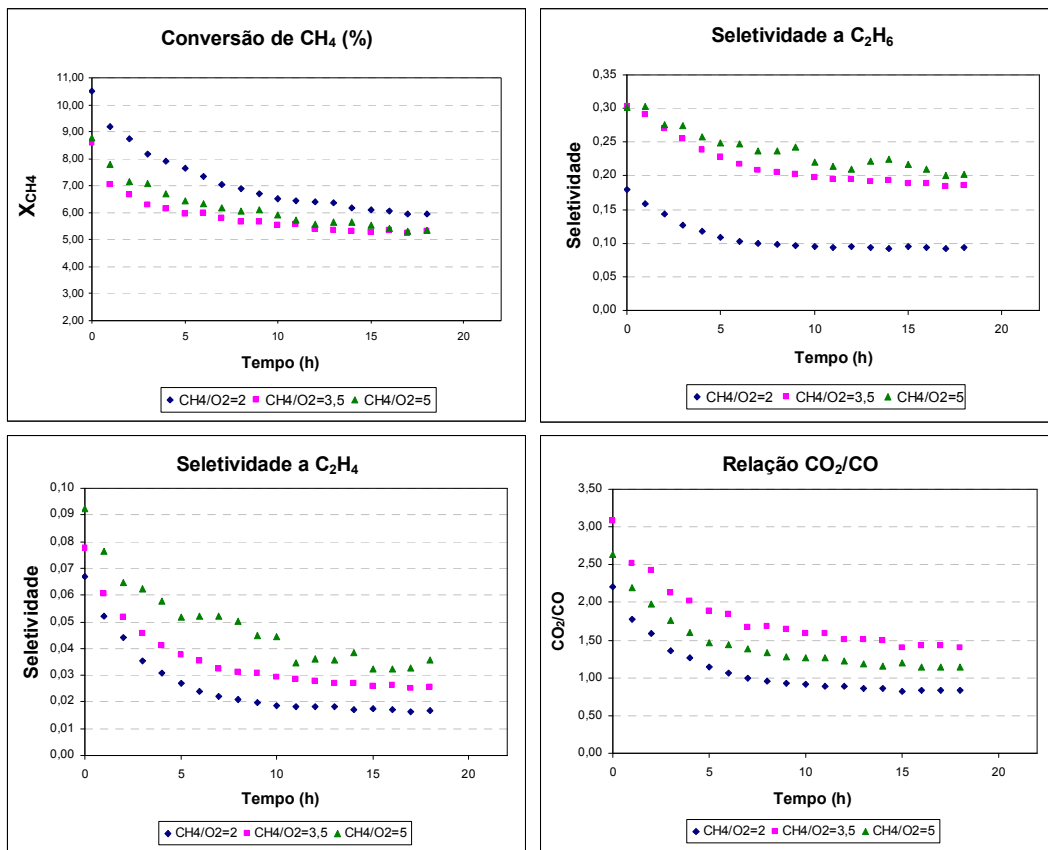


Figura 6.15: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 700°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 50 ml/min.

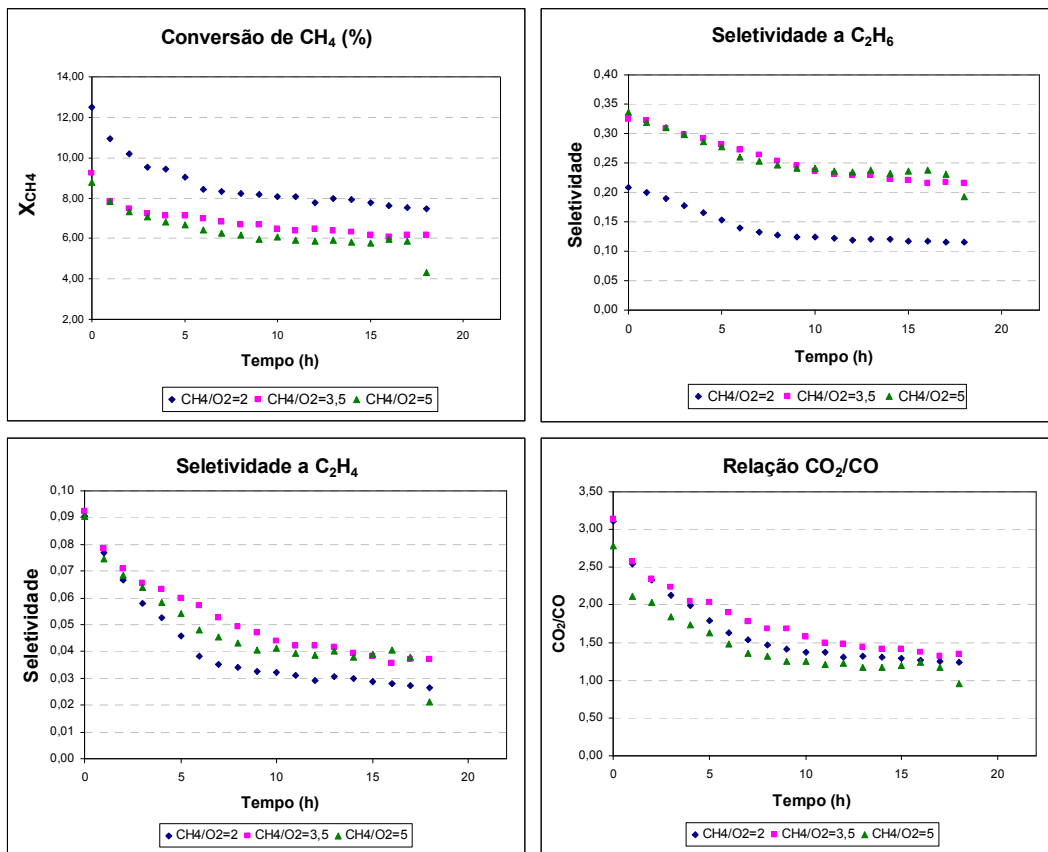


Figura 6.16: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 700°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 75 ml/min.

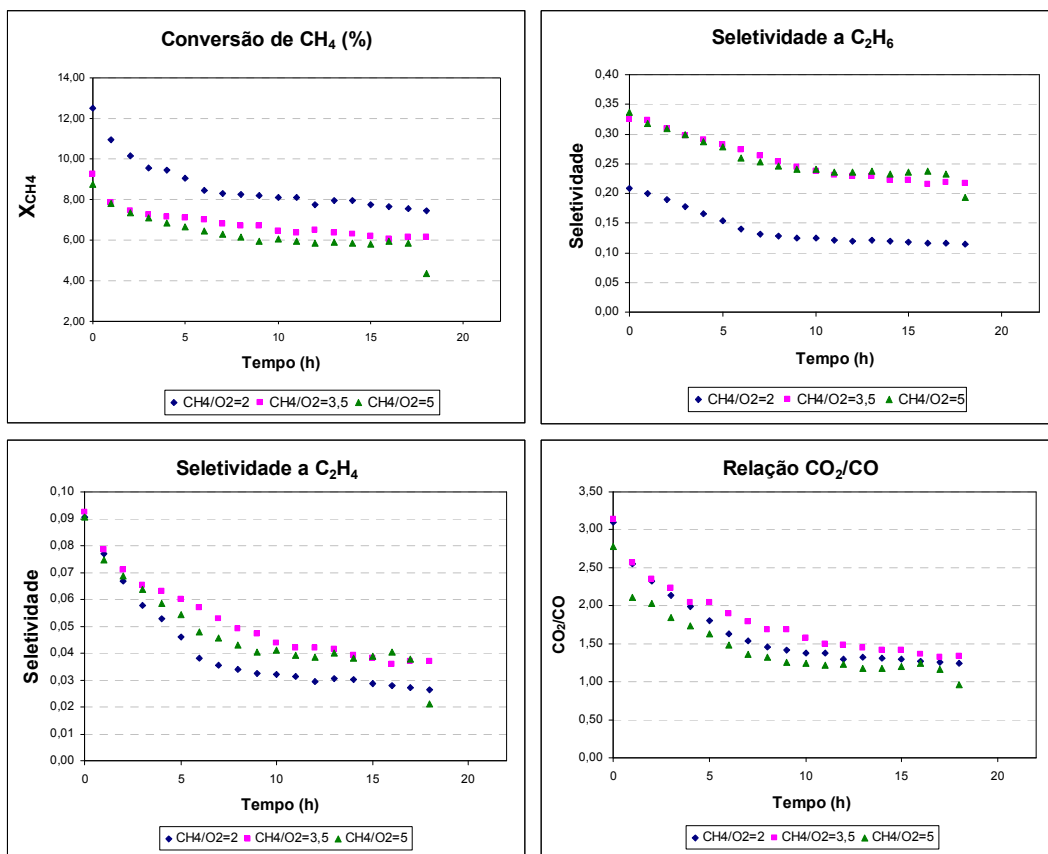


Figura 6.17: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 700°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 100 ml/min.

As Figuras 6.18-6.20 mostram os resultados de conversão de metano, seletividade a etano e eteno e a razão molar CO₂/CO para as reações conduzidas a temperatura de 750°C, com razões molares dos reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5, CH₄/O₂ = 5 para vazões totais de 50 ml/min, 75 ml/min e 100 ml/min, respectivamente.

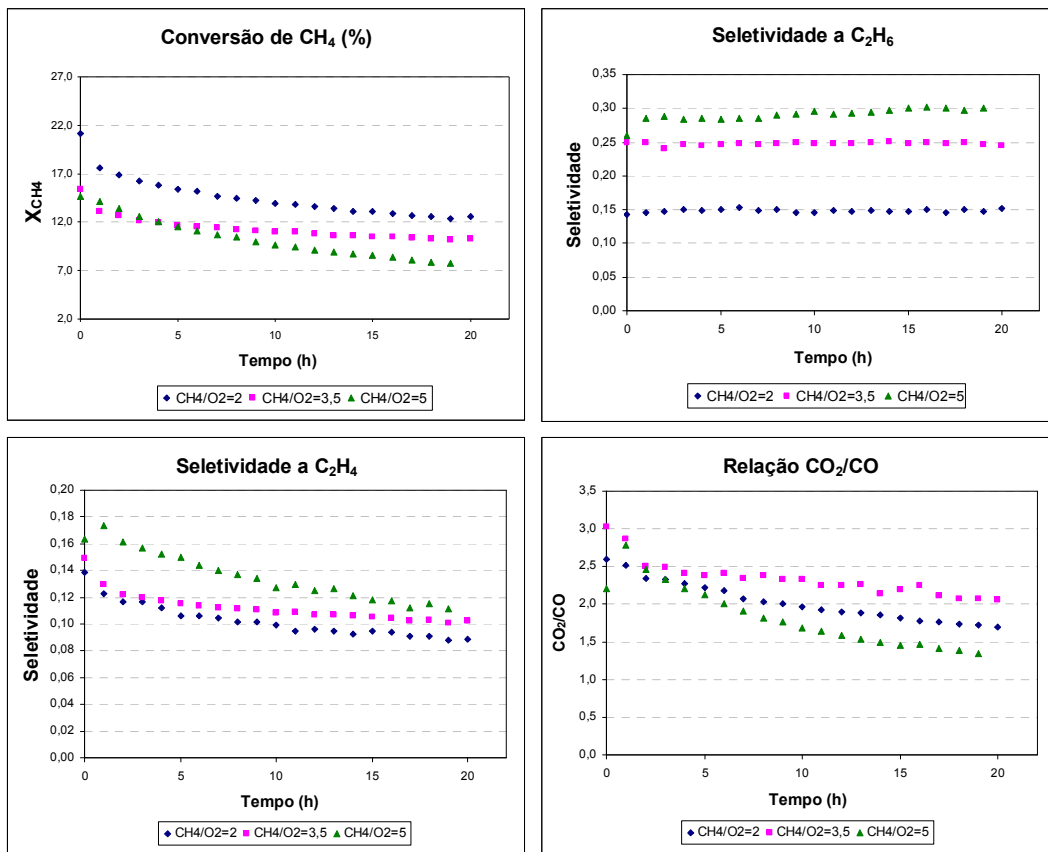


Figura 6.18: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 750°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 50 ml/min.

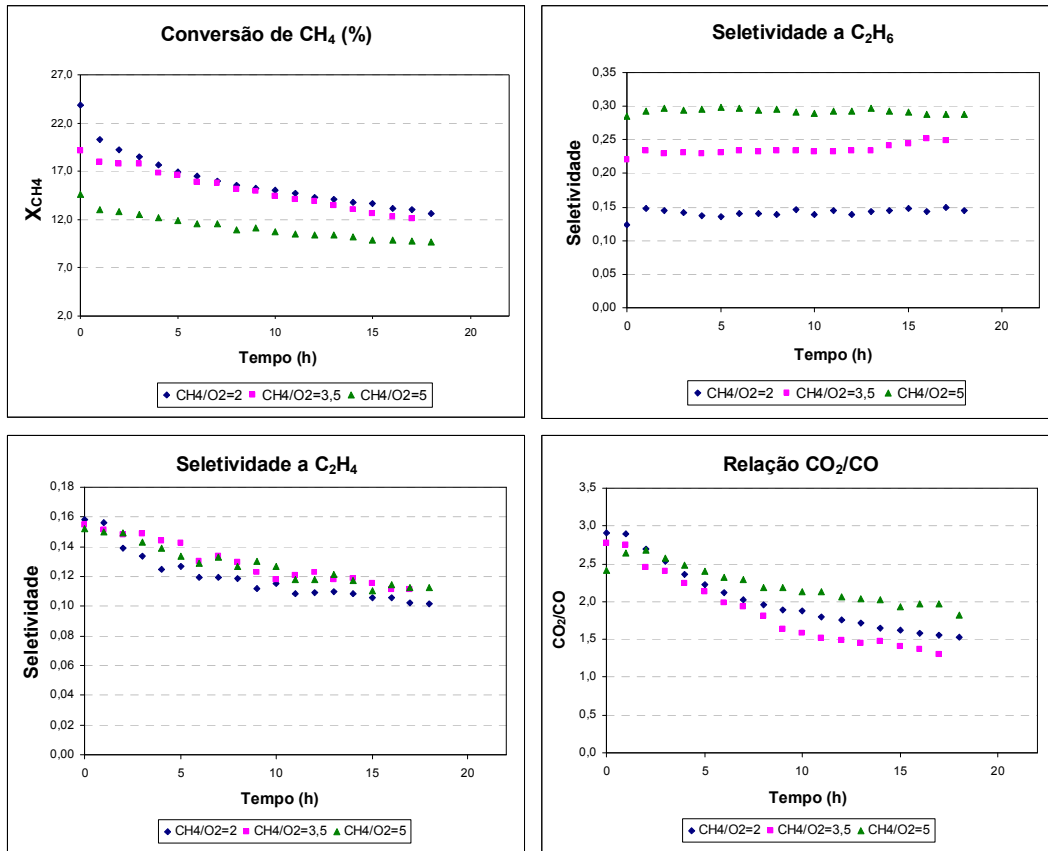


Figura 6.19: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 750°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 75 ml/min.

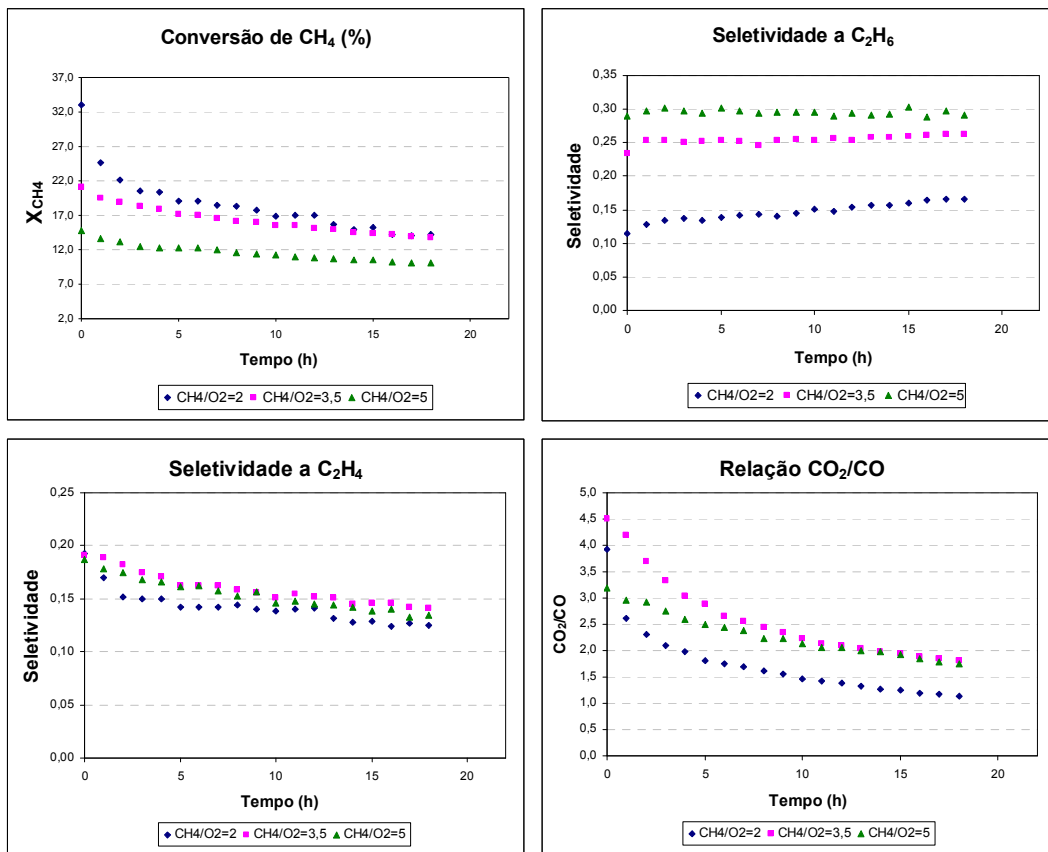


Figura 6.20: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 750°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/O₂ = 5 e com vazão total de 100 ml/min.

As Figuras 6.21-6.23 mostram graficamente os resultados de conversão de metano, seletividade a etano e eteno e a razão molar CO₂/CO para as reações conduzidas a temperatura de 800°C, com razões molares dos reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5, CH₄/O₂ = 5 para vazões totais de 50 ml/min, 75 ml/min e 100 ml/min, respectivamente.

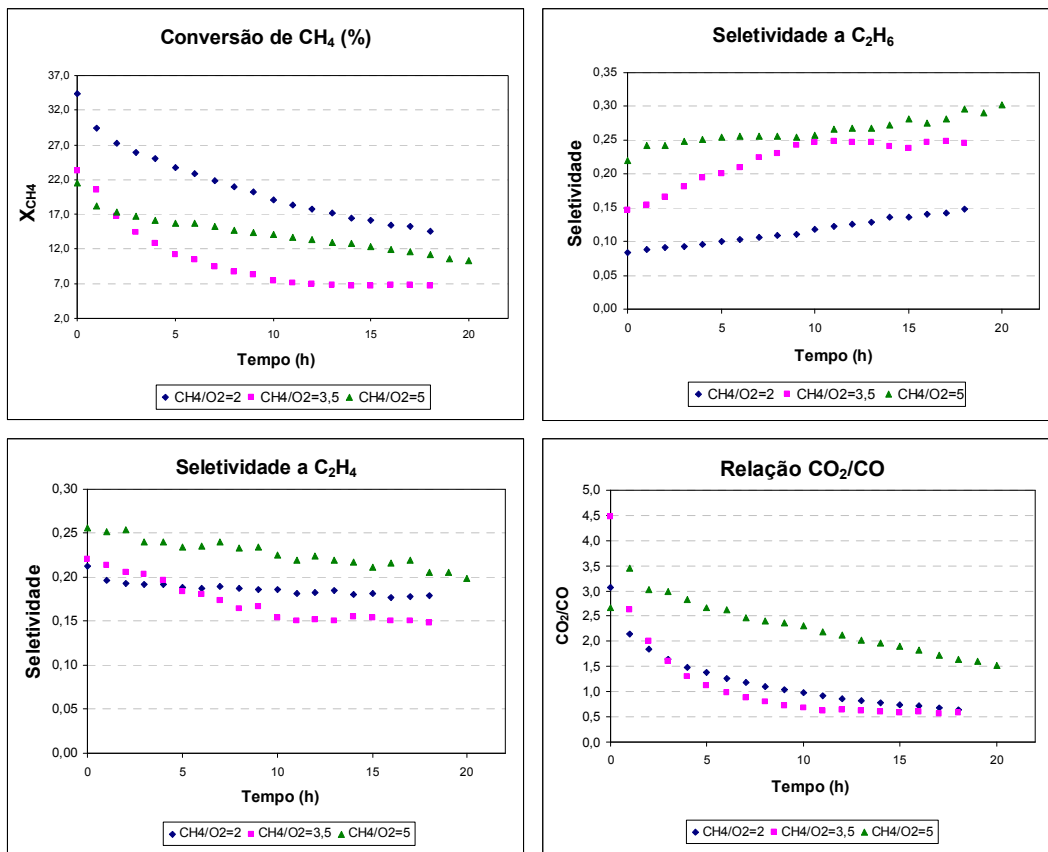


Figura 6.21: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 800°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 50 ml/min.

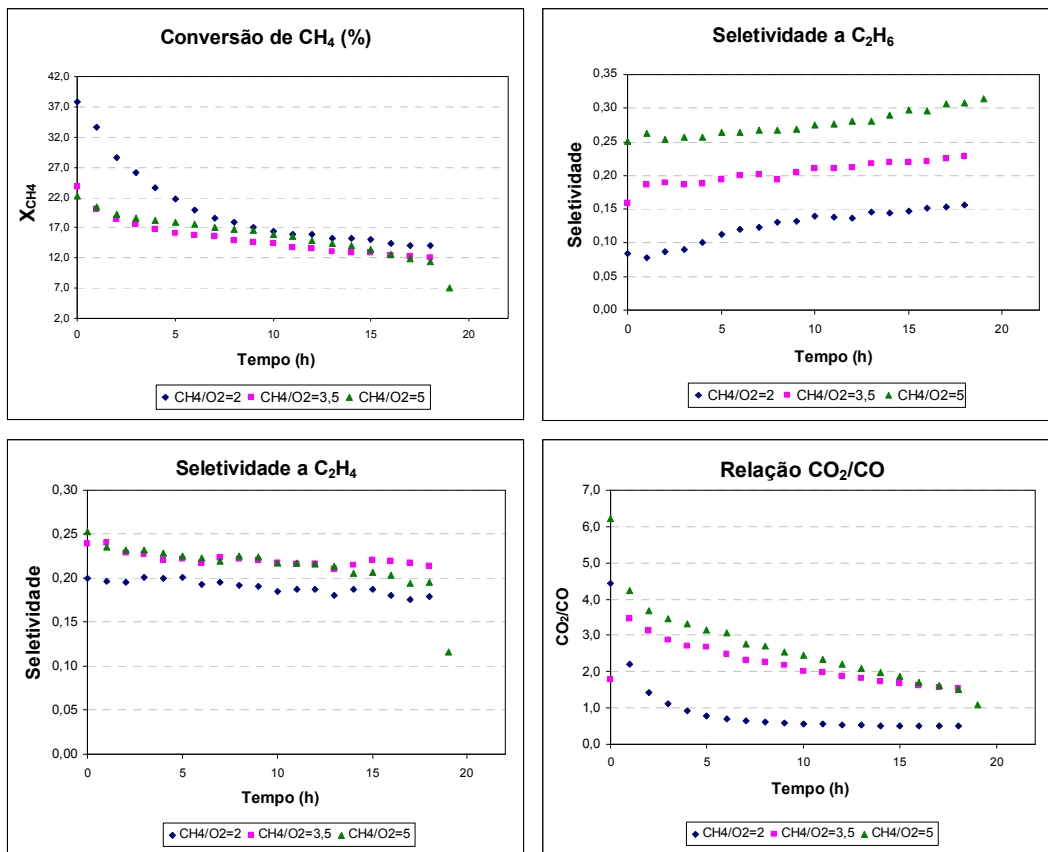


Figura 6.22: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 800°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 75 ml/min.

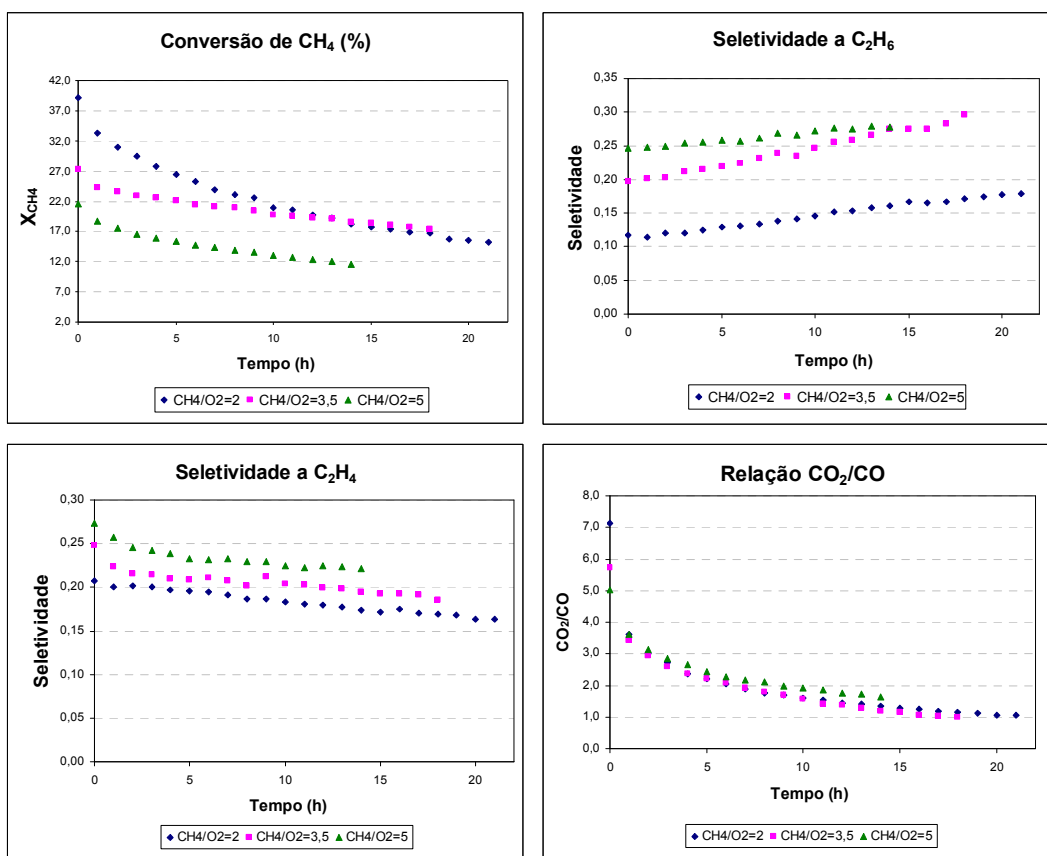


Figura 6.23: Conversão do CH₄, seletividade a C₂H₆ e a C₂H₄ e razão molar de CO₂/CO na temperatura de 800°C para as relações molares de reagentes iguais a CH₄/O₂ = 2, CH₄/O₂ = 3,5 e CH₄/CO₂ = 5 e com vazão total de 100 ml/min.

É importante ressaltar, que em algumas condições experimentais, mesmo a reação tendo sido conduzida por até aproximadamente 20 h, não foram obtidas condições de regime estacionário.

6.8.2 Taxa Reacional pela Lei das Potências

Com os valores obtidos das condições experimentais, que foram selecionadas com o objetivo de tornar possível o procedimento de cálculo das taxas reacionais ($r = k.[CH_4]^n.[O_2]^m$), considerando a lei das potências, foram determinadas as constantes cinéticas e as ordens das reações. Quando se lida com compostos com diferentes reatividades, ou quando as reações ocorrem em diversas etapas, leva a

maior complexidade das equações de taxa de reação. Dessa forma, a utilização da lei das potências é um método bastante útil para se ter uma noção do comportamento das reações frente as variações dos reagentes, isto é, torna possível identificar o perfil de formação dos produtos na reação de interesse. Com tudo, não se deve confundir a equação de lei das potências com o que de fato deve ocorrer na realidade, tal modelo é utilizado apenas como uma análise de estudo. As condições experimentais consideradas para os cálculos foram: relação de $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ de 2,5, 3,33, 4 e 4,5, com vazão de 50 ml/min e temperatura de 750°C. Os resultados das reações se encontram no Anexo A.

Nas Figuras 6.24 e 6.25 é feita uma avaliação de como a conversão do metano é influenciada quando ocorre a variação da concentração de apenas um dos reagentes, metano ou oxigênio, enquanto o outro é mantido constante.

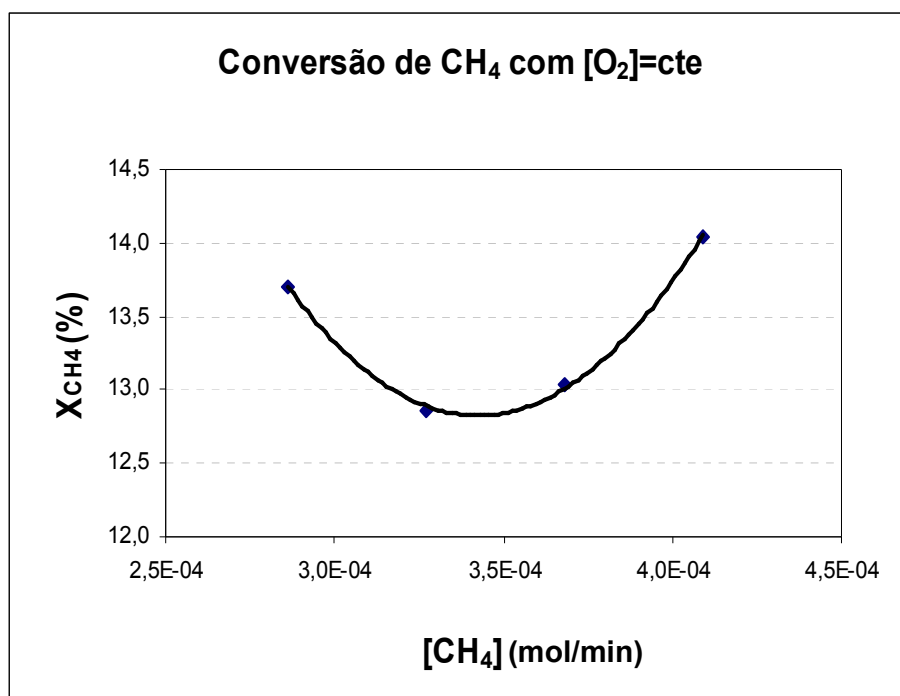


Figura 6.24: Conversão do metano através da variação da sua concentração mantendo-se a concentração do oxigênio constante.

Pode ser percebido, claramente, através das Figuras 6.24 e 6.25 que os reagentes influenciam de maneiras distintas o resultado de conversão do metano, indicando, dessa forma, que possuem ordens diferentes na equação de taxa da reação.

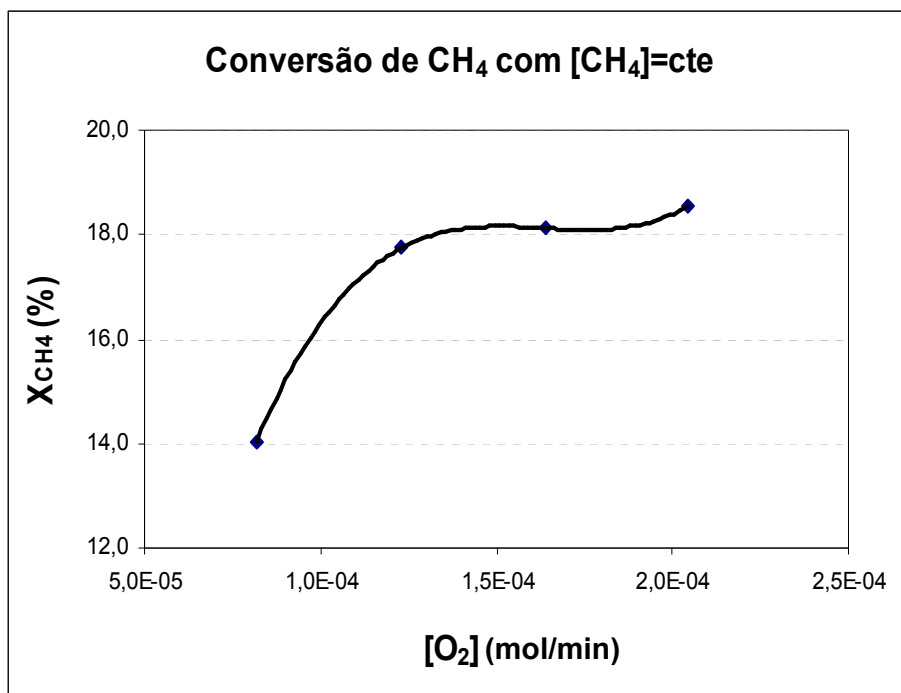


Figura 6.25: Conversão do metano através da variação da concentração do oxigênio mantendo-se a concentração do metano constante.

A Tabela 6.11 apresenta os valores das ordens de reação calculadas, as constantes cinéticas das taxas de consumo do metano e do oxigênio e as constantes cinéticas das taxas de formação do etano, eteno, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Tabela 6.10: Ordem das reações para o modelo cinético homogêneo e as constantes cinéticas.

	n	m	k
CH₄	1,08	0,22	2,78
O₂	1,07	0,88	1348,0
C₂H₆	0,51	-0,004	0,00047
C₂H₄	1,19	0,14	0,3160
CO	1,63	0,60	1430,2
CO₂	0,51	0,30	0,0175

Com os valores apresentados na Tabela 6.11, as taxas ficam da seguinte forma:

$$-r_{CH_4} = 2,78.[CH_4]^{1,08} \cdot [O_2]^{0,22} \quad (6.12)$$

$$-r_{O_2} = 1348.[CH_4]^{1,07} \cdot [O_2]^{0,88} \quad (6.13)$$

$$r_{C_2H_6} = 0,00047.[CH_4]^{0,51} \cdot [O_2]^{-0,004} \quad (6.14)$$

$$r_{C_2H_4} = 0,316.[CH_4]^{1,19} \cdot [O_2]^{0,14} \quad (6.15)$$

$$r_{CO} = 1430,2.[CH_4]^{1,63} \cdot [O_2]^{0,6} \quad (6.16)$$

$$r_{CO_2} = 0,0175.[CH_4]^{0,51} \cdot [O_2]^{0,3} \quad (6.17)$$

onde as unidades de concentração dos reagentes estão em mol.min⁻¹ e as das taxas em mol.min⁻¹.g_{cat}⁻¹.

Tendo-se as equações de taxa de todos os produtos e reagentes, foi feita uma comparação entre os valores obtidos através destas e os obtidos experimentalmente. As Figuras 6.26-6.31 mostram esses valores confrontados, assim como os coeficientes de correlação linear (R²) obtidos pelos mesmos para o metano, oxigênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano e eteno, respectivamente.

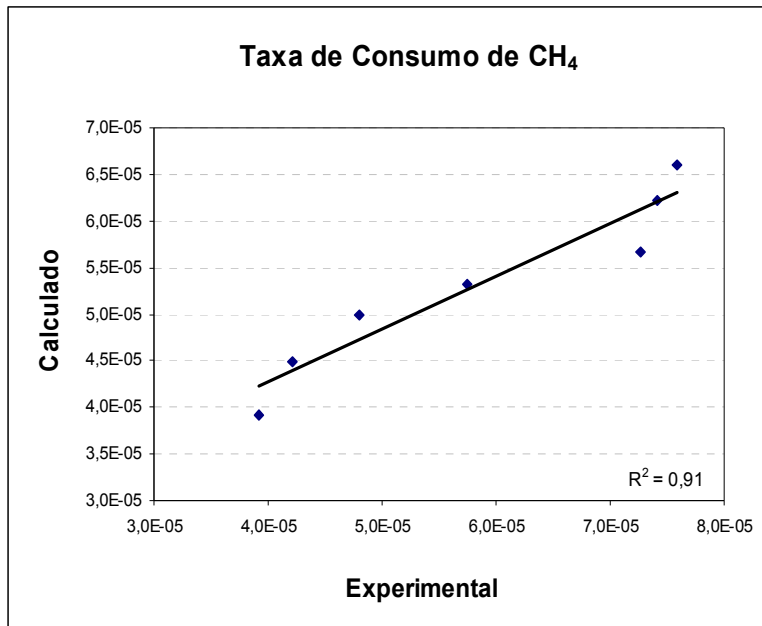


Figura 6.26: Taxa de consumo do metano obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.

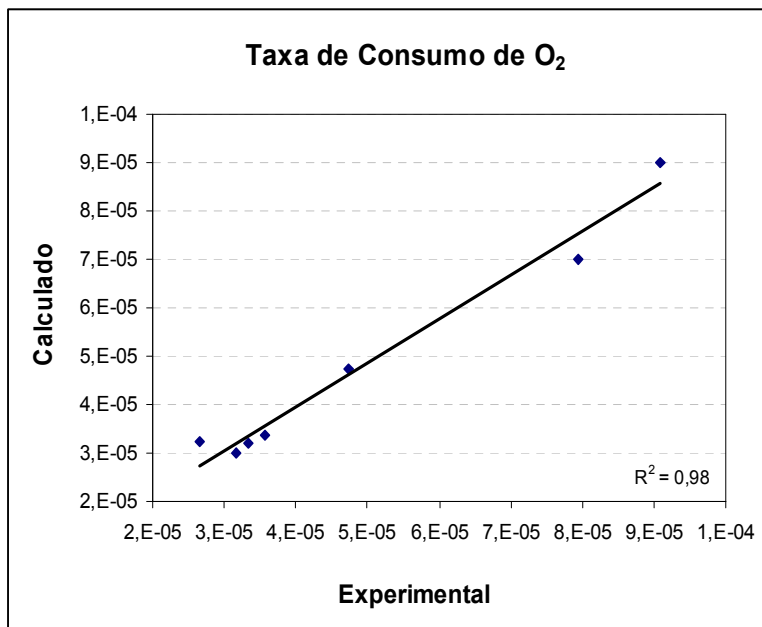


Figura 6.27: Taxa de consumo do oxigênio obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.

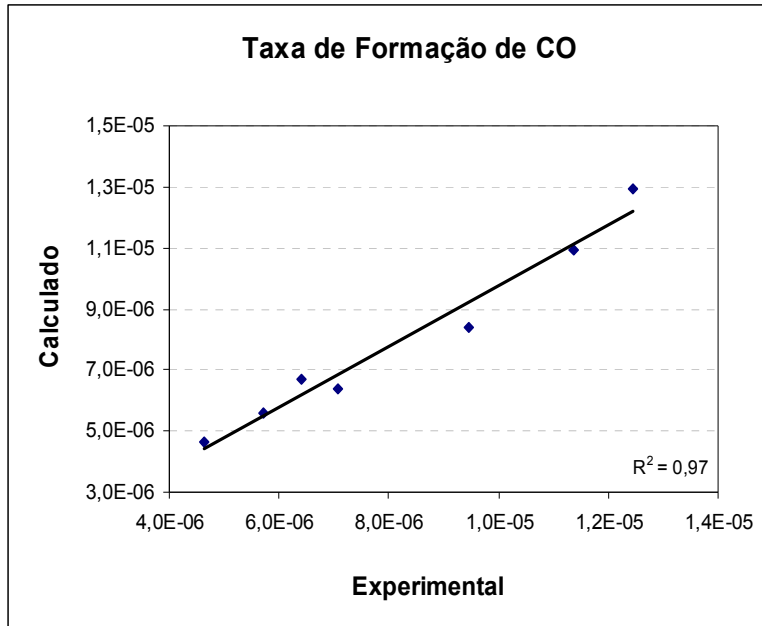


Figura 6.28: Taxa de formação do monóxido de carbono obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.

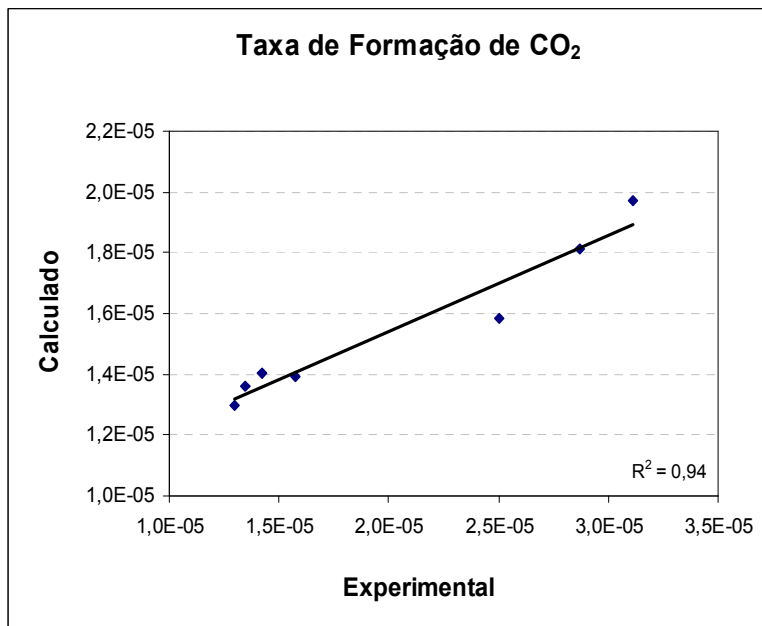


Figura 6.29: Taxa de formação do dióxido de carbono obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.

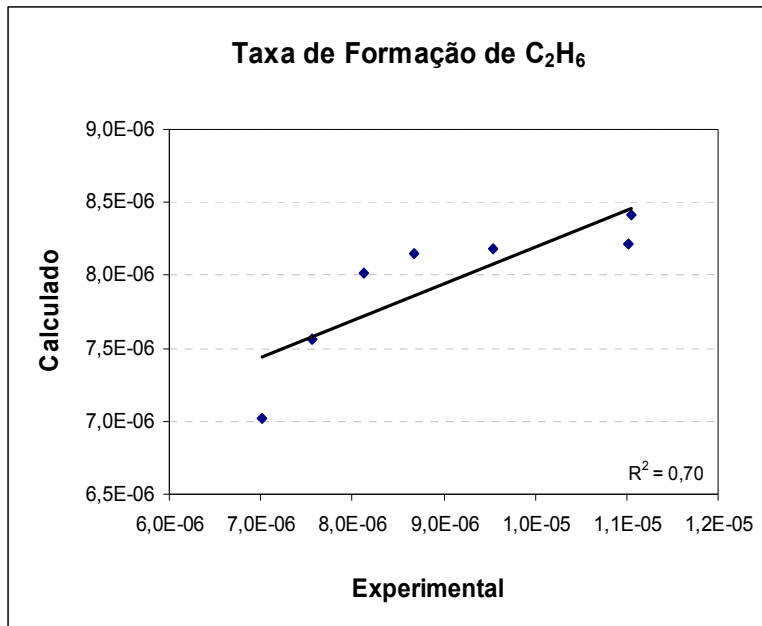


Figura 6.30: Taxa de formação do etano obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.

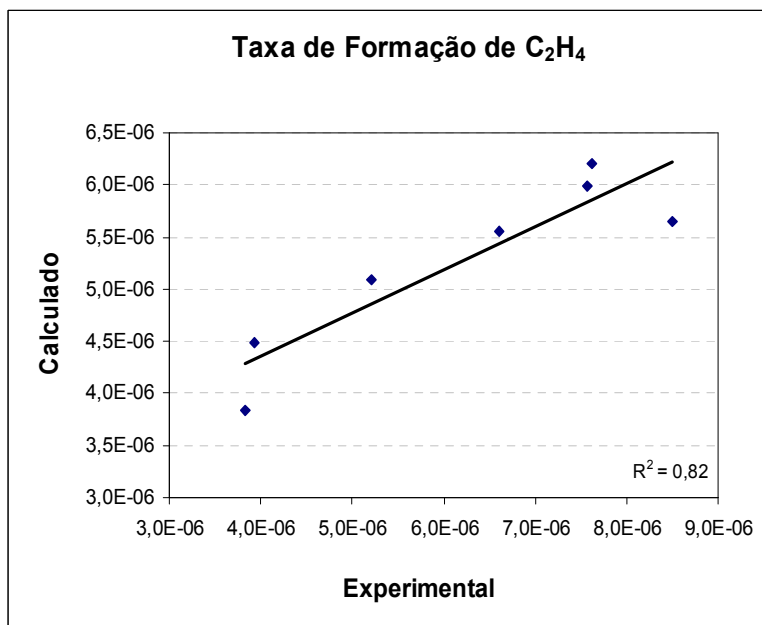


Figura 6.31: Taxa de formação do eteno obtido experimentalmente versus o calculado pela equação de taxa.

Portanto, pode ser concluído que a equação de taxa consegue descrever, razoavelmente bem, os resultados obtidos experimentalmente. Sendo a taxa calculada para o etano a que apresentou o pior valor de R^2 em relação aos dados experimentais, cujo valor foi de 0,70. Podendo, este resultado, ainda ser considerado um valor aceitável, para caracterizar uma boa correlação.

Em relação ao consumo dos reagentes, as equações de taxa mostram que, na temperatura de 750°C , o oxigênio é consumido a uma velocidade maior que o metano, o que pode ser verificado pelo valor da constante k . A ordem da reação de taxa do metano e do oxigênio em relação à concentração de metano são praticamente as mesmas, indicando que a concentração de oxigênio, além da constante de velocidade, influencia significativamente na conversão dos dois reagentes. Entretanto, para a conversão do oxigênio, o aumento da sua concentração na alimentação resulta em um aumento na sua taxa de consumo, enquanto que para o metano esse valor praticamente não foi alterado.

Para mesmas concentrações de reagentes, ou seja, mesma relação entre metano e oxigênio, a produção de etano é maior que a produção de eteno, apesar da constante de velocidade da taxa de formação do eteno ser bem superior que a de formação do etano. Neste caso, a justificativa não pode ser dada em relação a esta constante e sim através das ordens das reações em relação aos reagentes que são bastante diferentes e mais favoráveis à formação do hidrocarboneto saturado, visto que as concentrações dos reagentes são valores menores que a unidade. Este resultado sugere que a produção do eteno é menos influenciado pelas concentrações dos reagentes, indicando que realmente deve haver uma dependência direta com relação a formação do etano e a sua posterior reação de desidrogenação. Caso essa hipótese não fosse verdadeira, ambos os produtos deveriam ter taxas parecidas; com ordens de reação similares em relação aos reagentes.

Em relação aos subprodutos CO e CO_2 , pode ser constatado também que a formação do CO_2 é mais favorecida pelas ordens da reação em relação aos reagentes, enquanto que a constante k é maior para a equação de taxa do CO . Além disso, em todas as condições reacionais avaliadas para descrever as equações de taxa, a produção de CO_2 foi sempre superior a de CO . Adicionalmente, nas duas condições onde a concentração de oxigênio na alimentação foram maiores, foi observado que este teve o seu consumo aumentado, enquanto que a formação dos produtos e subprodutos e o consumo do metano foram praticamente constantes. Este resultado sugere que, o oxigênio a mais consumido deve ter sido incorporado na rede do

catalisador ou reagido com a superfície do mesmo, para a regeneração dos sítios ativos.

6.8.3 Reação de Decomposição Oxidativa do Etano

A reação de decomposição oxidativa do etano foi realizada com o objetivo de verificar se a reação seria influenciada significativamente pelo catalisador, já que termodinamicamente, esta reação é favorável a elevadas temperaturas, não necessitando, dessa forma, da presença do mesmo.

A Figura 6.32 apresenta o perfil de formação dos produtos para ambas as reações, com e sem a presença do catalisador.

A Tabela 6.12 apresenta os valores de conversão do etano, da seletividade do metano e do eteno, que são considerados como produtos, e a relação entre o CO e o CO₂, que são considerados como subprodutos, para as reações com e sem a presença do catalisador Li/Ce/MgO.

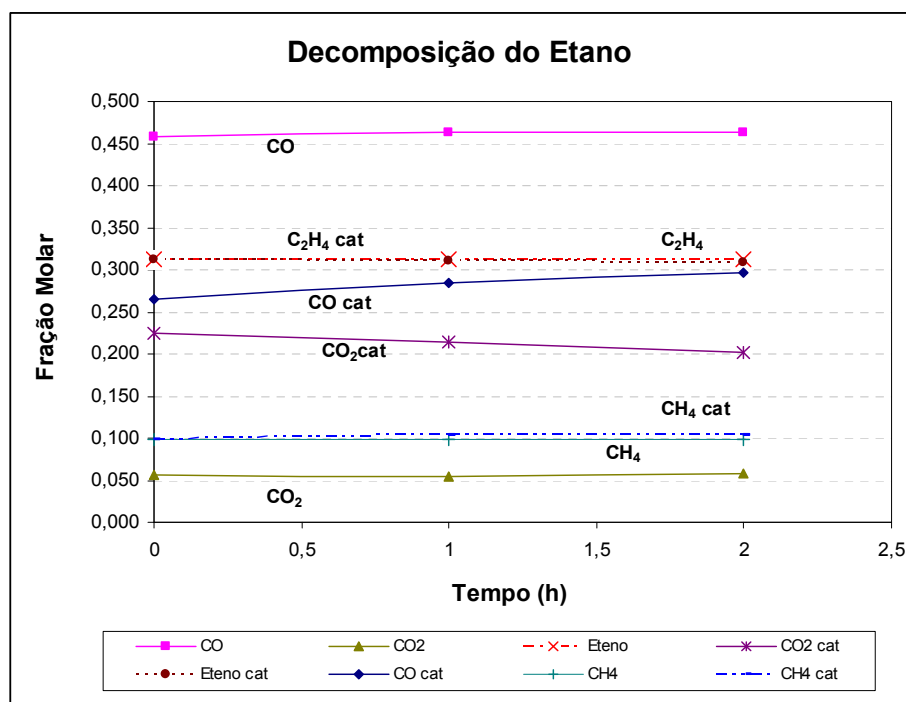


Figura 6.32: Decomposição do etano com e sem a presença do catalisador Li/Ce/MgO.

Tabela 6.11: Conversão do etano, seletividade a metano e a eteno e razão molar CO/CO₂ para a reação conduzida catalisador e em branco.

	X C ₂ H ₆ (%)	SELETIVIDADE		CO/CO ₂
		CH ₄	C ₂ H ₄	
Branco	91,66	0,11	0,34	8,19
	91,83	0,11	0,34	8,44
	92,10	0,11	0,34	8,11
Catalisador	88,22	0,11	0,35	1,17
	88,95	0,11	0,34	1,33
	88,95	0,11	0,34	1,47

Através dos resultados pode ser observado que a conversão do etano foi um pouco maior na reação em que o catalisador não esteve presente. As seletividades dos produtos foram praticamente as mesmas, para ambas as reações; enquanto que a relação CO/CO₂ apresentou um perfil muito distinto.

O fato da conversão do etano apresentar um valor um pouco menor na presença de catalisador é mais um indicativo de que o oxigênio da fase gasosa interage com a superfície do sólido, se encontrando, dessa forma, menos disponível para reagir. Além disso, pode-se concluir que o catalisador não muda o perfil da reação, visto que a seletividade dos produtos não foi alterada. Por outro lado, o catalisador atua benéficamente na oxidação do CO a CO₂, aumentando o consumo de oxigênio, o que é uma justificativa adicional para a redução da conversão do etano. A quantidade de O₂ consumida na reação com catalisador foi cerca de 25% superior a consumida na reação sem catalisador, dessa forma, como esse consumo a mais não é proporcional a redução de conversão do etano, confirma-se, assim, a participação da superfície catalítica na desidrogenação do etano a eteno.

6.8.4 Efeito das Variáveis Independentes

Através dos experimentos realizados com base no planejamento experimental, foram feitos os estudos das influências das variáveis independentes na reação de

acoplamento oxidativo do metano.

Com o ponto central do planejamento experimental pôde ser utilizado o seguinte modelo para o cálculo da variância:

$$s^2 = s_0^2 + \sum \alpha_i x_i \quad (6.18)$$

onde $x_1=x_2 \dots x_N=0$, no ponto central, pois x_i representa a variável de entrada parametrizada e s_0^2 a variância amostral. Dessa forma, fica verificado que a variância do processo é estabelecida pela variância do ponto central, onde foram realizadas réplicas exatamente com esse objetivo.

A partir do valor de s_0^2 , que será estendido para cada variável de saída, ou seja, a incerteza característica de medição, um modelo empírico foi proposto para representar a reação de acoplamento oxidativo do metano com o objetivo de que, com os dados das variáveis de entrada, tal modelo forneça valores mais próximos possíveis dos dados experimentais obtidos. É importante enfatizar que as incertezas (erros) das medidas influenciam o processo de inferência dos parâmetros do modelo, Como mencionado anteriormente, o procedimento de estimação de parâmetros está baseado na análise de dados experimentais corrompidos por erros, dessa forma, este procedimento resulta também em valores que contêm certo grau de incerteza.

O modelo empírico utilizado para representar os dados experimentais foi:

$$y^c = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_4 X_1 X_2 + \alpha_5 X_1 X_3 + \alpha_6 X_2 X_3 \quad (6.19)$$

onde X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis parametrizadas referentes a temperatura, vazão e razão molar CH_4/O_2 , respectivamente e y^c representa cada variável de saída calculada separadamente pelo modelo, i.e., fração molar do metano e do oxigênio não consumidos e fração molar de etano, eteno, CO e CO_2 produzidos. Não foram calculados os efeitos quadráticos referentes a cada variável independente, pois a pretensão era fazer apenas uma avaliação dos efeitos principais e das interações entre as variáveis, e não tentar encontrar mínimos e máximos locais. Deixando a determinação de um ponto ótimo para ser encontrado futuramente pelas equações de um modelo teórico.

A Tabela 6.13 apresenta os valores dos parâmetros estimados, com seus respectivos erros, e da função objetivo para cada variável de saída.

Tabela 6.12: Valores dos parâmetros estimados e da função objetivo para cada variável de saída.

	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
α₀	0,1540 ± 3,0E-03	0,7381 ± 7,5E-04	0,0181 ± 1,3E-03	0,0528 ± 1,4E-03	0,0213 ± 5,8E-04	0,0203 ± 9,2E-04
α₁	-0,0519 ± 3,7E-03	-0,0051 ± 9,2E-04	0,0078 ± 1,6E-03	0,0293 ± 1,7E-03	0,0075 ± 7,0E-04	0,0177 ± 1,1E-03
α₂	-0,0130 ± 3,7E-03	-0,0013 ± 9,2E-04	-0,0008 ± 1,6E-03	0,0066 ± 1,7E-03	0,0032 ± 7,0E-04	0,0026 ± 1,1E-03
α₃	-0,0588 ± 3,7E-03	0,0866 ± 9,2E-04	-0,0078 ± 1,6E-03	-0,0196 ± 1,7E-03	0,0037 ± 7,0E-04	-0,0035 ± 1,1E-03
α₄	-0,0047 ± 4,5E-03	-0,0005 ± 1,1E-03	-0,0019 ± 2,0E-03	0,0026 ± 2,0E-03	0,0012 ± 8,6E-04	0,0006 ± 1,4E-03
α₅	0,0206 ± 4,5E-03	0,0058 ± 1,1E-03	-0,0061 ± 2,0E-03	-0,0161 ± 2,0E-03	0,0010 ± 8,6E-04	-0,0038 ± 1,4E-03
α₆	0,0055 ± 4,5E-03	0,0029 ± 1,1E-03	0,0001 ± 2,0E-03	-0,0062 ± 2,0E-03	-0,0014 ± 8,6E-04	-0,0021 ± 1,4E-03
Função Objetivo	0,0074	0,0078	0,0006	0,0012	0,0003	0,0002

Como o número de graus de liberdade do problema de estimação de parâmetros é igual a NE-NP = 20, uma medida das flutuações observadas entre o modelo e o experimento pode ser dada por :

$$\hat{\sigma}_y^2 = \frac{Fob}{\nu} \quad (6.20)$$

Então para o O₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₆ e C₂H₄ os valores das variâncias de predição do modelo ($\hat{\sigma}_y^2$) são, 3,68E-04, 3,89E-04, 2,84E-05, 6,21E-05, 1,28E-05 e 1,17E-05, respectivamente.

Com o valor da variância de predição resultante do problema de estimação de parâmetros, $\hat{\sigma}_y^2$, o modelo matemático pode ser então avaliado. Essa avaliação é feita através da comparação entre os erros experimentais e os erros de predição do modelo. Para a avaliação será realizado o teste F, que é o teste adequado para esse tipo de análise. Como a medida dos erros experimentais calculados possui 2 graus de

liberdade e o erro do modelo possui 20 graus de liberdade, o teste F, com 95% de confiança, está delimitado pelo seguinte intervalo:

$$0,025 < F < 4,461 \quad (6.21)$$

A Tabela 6.14 apresenta os valores dos erros experimentais, os valores de F calculados entre os erros experimentais e os erros de predição do modelo e os valores de correlação calculados entre os dados experimentais e do modelo.

Tabela 6.13: valores dos erros experimentais, valores de F calculado entre os erros experimentais e os erros de predição do modelo e valores de correlação calculados entre o modelo e o experimento.

	O₂	CH₄	CO	CO₂	C₂H₆	C₂H₄
$\hat{\sigma}_y^2$ experimental	1,75E-04	9,07E-06	9,12E-06	6,31E-05	1,18E-05	1,39E-05
F	0,475	0,023	0,322	1,016	0,928	1,188
Correlação	0,974	0,970	0,920	0,980	0,925	0,983

Pode ser concluído através da Tabela 6.14 que os erros de predição do modelo são semelhantes aos erros experimentais, onde apenas para o metano, o teste F não se encontra no intervalo de 95% de confiança. De qualquer forma, é bastante razoável que o modelo seja considerado perfeito, na precisão experimental disponível. Adicionalmente, através da excelente correlação existente entre os valores calculados e medidos para a resposta experimental, pode ser concluído que o modelo consegue identificar de forma adequada os efeitos experimentais relacionados ao problema.

As Figuras 6.33-6.38 apresentam os valores para as variáveis de saída (dependentes) calculadas pelo modelo confrontados com os valores obtidos experimentalmente das mesmas. Todos os valores calculados pelo modelo podem ser verificados no Anexo B.

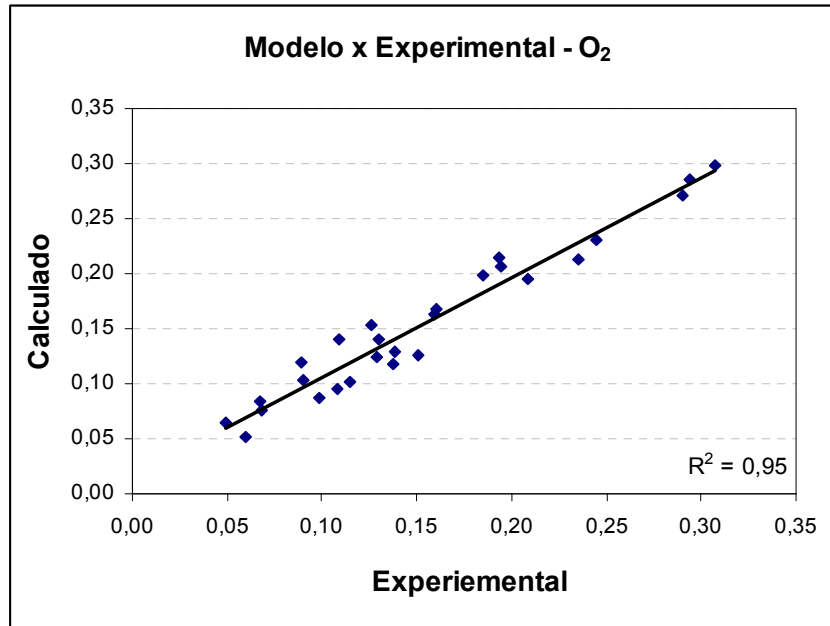


Figura 6.33: Relação entre os valores da variável de saída para o O₂ obtido pelo modelo e pelos experimentos.

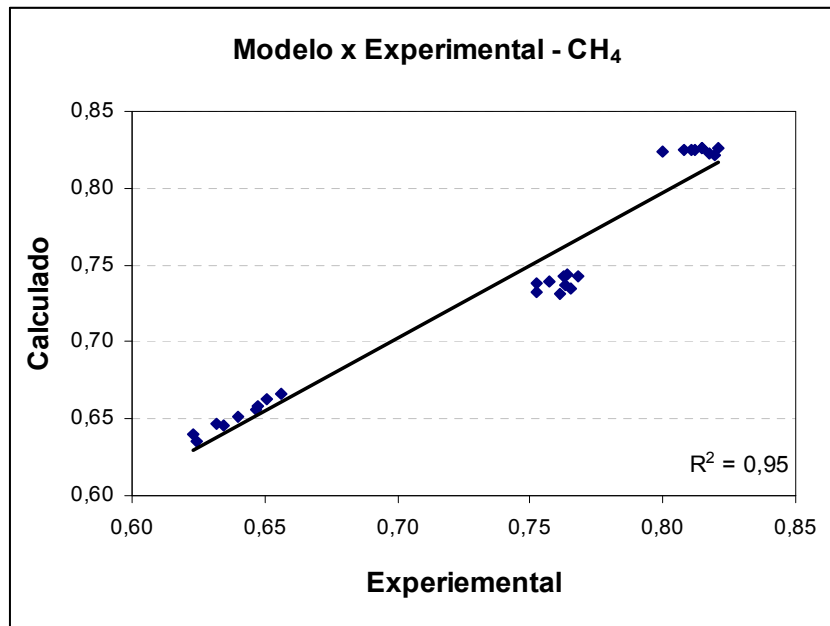


Figura 6.34: Relação entre os valores da variável de saída para o CH₄ obtido pelo modelo e pelos experimentos.

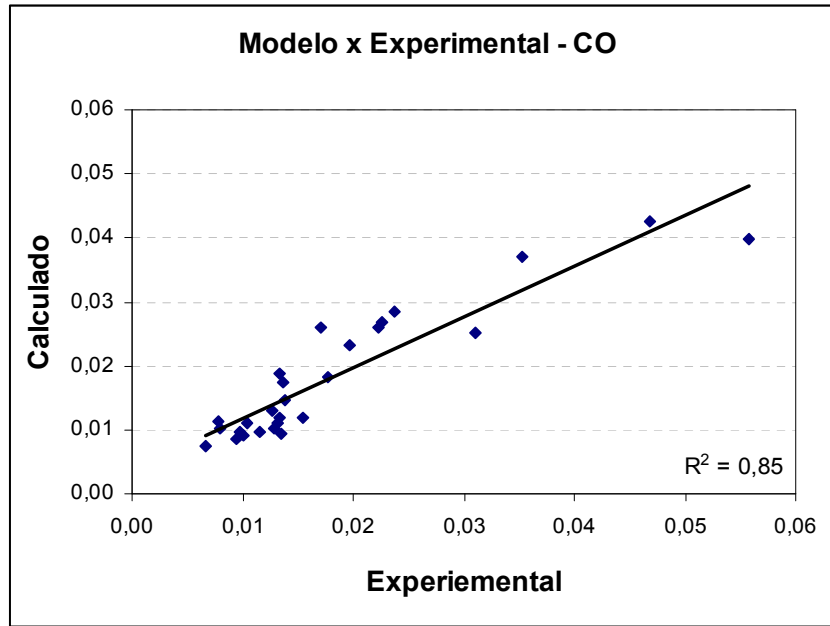


Figura 6.35: Relação entre os valores da variável de saída para o CO obtido pelo modelo e pelos experimentos.

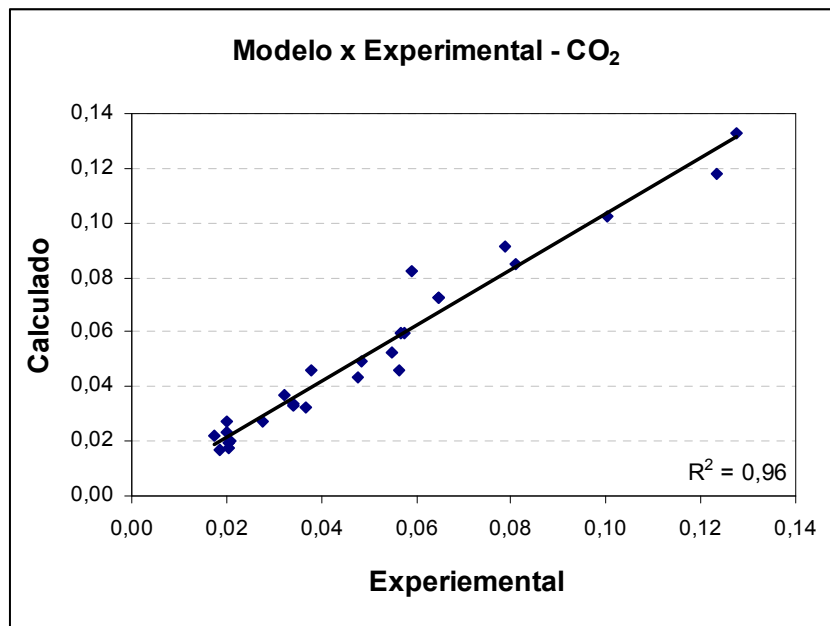


Figura 6.36: Relação entre os valores da variável de saída para o CO₂ obtido pelo modelo e pelos experimentos.

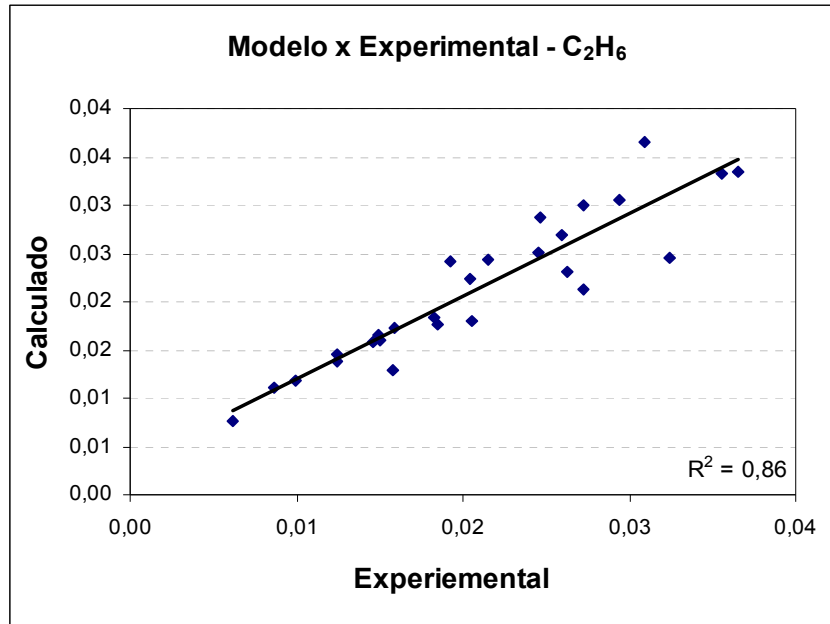


Figura 6.37: Relação entre os valores da variável de saída para o C₂H₆ obtido pelo modelo e pelos experimentos.

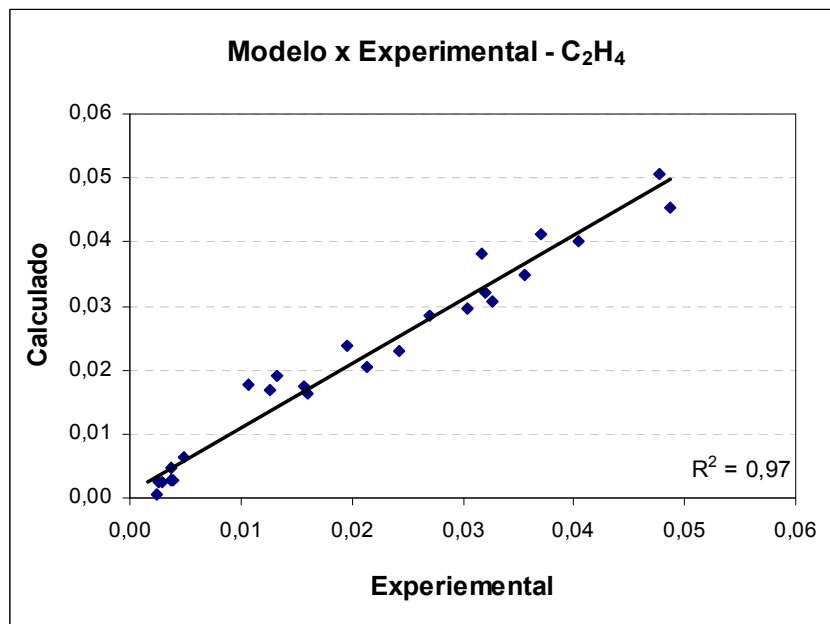


Figura 6.38: Relação entre os valores da variável de saída para o C₂H₄ obtido pelo modelo e pelos experimentos.

Através das Figuras 6.33-6.38 pode ser verificada a boa correlação existente entre os dados provenientes do modelo e os dados experimentais.

Finalmente, o modelo matemático para cada variável de saída fica da seguinte forma:

$$y_{O_2}^c = (0,1540 \pm 0,003) - (0,0519 \pm 0,0037)X_1 - (0,0130 \pm 0,0037)X_2 - (0,0588 \pm 0,0037)X_3 - (0,0047 \pm 0,0045)X_1X_2 + (0,0206 \pm 0,0045)X_1X_3 + (0,0055 \pm 0,0045)X_2X_3 \quad (6.22)$$

$$y_{CH_4}^c = (0,7381 \pm 0,0007) - (0,0051 \pm 0,0009)X_1 - (0,0013 \pm 0,0009)X_2 + (0,0866 \pm 0,0009)X_3 - (0,0005 \pm 0,0011)X_1X_2 + (0,0058 \pm 0,0011)X_1X_3 + (0,0029 \pm 0,0011)X_2X_3 \quad (6.23)$$

$$y_{CO}^c = (0,0181 \pm 0,0013) + (0,0078 \pm 0,0016)X_1 - (0,0008 \pm 0,0016)X_2 - (0,0078 \pm 0,0016)X_3 - (0,0019 \pm 0,0020)X_1X_2 - (0,0061 \pm 0,0020)X_1X_3 + (0,0001 \pm 0,0020)X_2X_3 \quad (6.24)$$

$$y_{CO_2}^c = (0,0528 \pm 0,0014) + (0,0293 \pm 0,0017)X_1 + (0,0066 \pm 0,0017)X_2 - (0,0196 \pm 0,0017)X_3 + (0,0026 \pm 0,0020)X_1X_2 - (0,0161 \pm 0,0020)X_1X_3 - (0,0062 \pm 0,0020)X_2X_3 \quad (6.25)$$

$$y_{C_2H_6}^c = (0,0213 \pm 0,0006) + (0,0075 \pm 0,0007)X_1 + (0,0032 \pm 0,0007)X_2 + (0,0037 \pm 0,0007)X_3 + (0,0012 \pm 0,0009)X_1X_2 + (0,0010 \pm 0,0009)X_1X_3 - (0,0014 \pm 0,0009)X_2X_3 \quad (6.26)$$

$$y_{C_2H_4}^c = (0,0203 \pm 0,0009) + (0,0177 \pm 0,0011)X_1 + (0,0026 \pm 0,0011)X_2 - (0,0035 \pm 0,0011)X_3 + (0,0006 \pm 0,0014)X_1X_2 - (0,0038 \pm 0,0014)X_1X_3 - (0,0021 \pm 0,0014)X_2X_3 \quad (6.27)$$

Através do modelo matemático para cada variável de saída pode ser verificado que alguns efeitos não são significativos e, portanto, devem ser removidos do modelo. Os efeitos que não são considerados significativos são aqueles onde os parâmetros podem adquirir o valor zero. A análise dos parâmetros mostra que os seguintes efeitos podem ser desconsiderados: a interação entre as variáveis X_1 e X_2 para o CH_4 , para o CO , e para o C_2H_4 ; a variável X_2 e a interação entre as variáveis X_2 e X_3 para o CO .

Dessa forma, o modelo reescrito fica:

$$y_{O_2}^c = (0,1540 \pm 0,003) - (0,0519 \pm 0,0037)X_1 - (0,0130 \pm 0,0037)X_2 - (0,0588 \pm 0,0037)X_3 - (0,0047 \pm 0,0045)X_1X_2 + (0,0206 \pm 0,0045)X_1X_3 + (0,0055 \pm 0,0045)X_2X_3 \quad (6.28)$$

$$y_{CH_4}^c = (0,7381 \pm 0,0007) - (0,0051 \pm 0,0009)X_1 - (0,0013 \pm 0,0009)X_2 + (0,0866 \pm 0,0009)X_3 + (0,0058 \pm 0,0011)X_1X_3 + (0,0029 \pm 0,0011)X_2X_3 \quad (6.29)$$

$$y_{CO}^c = (0,0181 \pm 0,0013) + (0,0078 \pm 0,0016)X_1 - (0,0078 \pm 0,0016)X_3 - (0,0061 \pm 0,0020)X_1X_3 \quad (6.30)$$

$$y_{CO_2}^c = (0,0528 \pm 0,0014) + (0,0293 \pm 0,0017)X_1 + (0,0066 \pm 0,0017)X_2 - (0,0196 \pm 0,0017)X_3 + (0,0026 \pm 0,0020)X_1X_2 - (0,0161 \pm 0,0020)X_1X_3 - (0,0062 \pm 0,0020)X_2X_3 \quad (6.31)$$

$$y_{C_2H_6}^c = (0,0213 \pm 0,0006) + (0,0075 \pm 0,0007)X_1 + (0,0032 \pm 0,0007)X_2 + (0,0037 \pm 0,0007)X_3 + (0,0012 \pm 0,0009)X_1X_2 + (0,0010 \pm 0,0009)X_1X_3 - (0,0014 \pm 0,0009)X_2X_3 \quad (6.32)$$

$$y_{C_2H_4}^c = (0,0203 \pm 0,0009) + (0,0177 \pm 0,0011)X_1 + (0,0026 \pm 0,0011)X_2 - (0,0035 \pm 0,0011)X_3 - (0,0038 \pm 0,0014)X_1X_3 - (0,0021 \pm 0,0014)X_2X_3 \quad (6.33)$$

Após essa alteração no modelo, os valores das variáveis de saída que foram modificadas foram novamente calculadas, encontrando-se praticamente os mesmos valores de correlação entre os valores calculados e experimentais que haviam sido obtidos anteriormente: 0,973, 0,917 e 0,983, para o metano, monóxido de carbono e eteno, respectivamente.

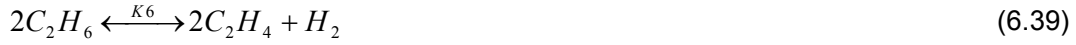
Com o modelo final, a avaliação dos principais efeitos das variáveis e das suas interações nos resultados pode ser feita. Para o oxigênio, as três variáveis independentes mostraram que, quando os seus valores são aumentados o consumo de oxigênio é favorecido. A interação entre as variáveis temperatura e vazão molar apresenta o mesmo comportamento. Já as demais interações diminuem a conversão de oxigênio. Em relação ao metano, apenas a temperatura e vazão favorecem a sua conversão, enquanto, a razão molar $CH_4:O_2$ e as interações entre as variáveis atuam negativamente no seu consumo. Para a formação de CO a temperatura mostra ser a

única variável que atua a seu favor. Enquanto que, a vazão e a interação entre esta variável e a temperatura apresentam uma relação oposta. A geração de CO₂ é favorecida pela temperatura, vazão e a interação entre estas. Mas é inibida pelo aumento da relação molar entre o metano e o oxigênio, e as interações com esta variável. Para a formação do produto C₂H₆ todas as variáveis e suas interações contribuem positivamente, exceto a interação entre a vazão e razão molar CH₄:O₂. E para a produção de eteno as variáveis temperatura e vazão contribuem favoravelmente, enquanto que a vazão, a interação entre esta e a razão molar e a interação entre a temperatura e a razão não a beneficiam.

6.8.5 Modelo Cinético Mecanístico

Um modelo cinético descrito pelas reações consideradas como sendo as principais que devem ocorrer simultaneamente e/ou paralelamente, no acoplamento oxidativo do metano, foi formulado. Essas reações foram selecionadas baseando-se em todos os resultados de caracterização do catalisador, onde não foi verificada nenhuma adsorção irreversível do metano sobre a superfície catalítica, sendo, então, considerado que a reação ocorre através do mecanismo de Eley-Rideal. Outra consideração feita é a que a desidrogenação do etano ocorre com a participação do catalisador, visto que os resultados da reação de decomposição do etano com a presença ou não de catalisador e as reações com moléculas marcadas forneceram dados de que o catalisador participa da reação de desidrogenação do etano a eteno. Por fim, foi considerado que a etapa onde é rompida a ligação C-H do metano gerando os radicais CH_3^\bullet é a etapa limitante do processo. Dessa forma, as reações que foram consideradas para descrever o modelo cinético foram:





onde θ_v representa os sítios ativos vagos e θ_o e θ_{HO} representam o oxigênio e a hidroxila adsorvidos nos sítios, respectivamente.

As equações das taxas para os reagentes não consumidos e para os produtos formados foram descritas da seguinte forma:

$$r_{(CH_4)} = -\left(k_2[CH_4]\theta_o + K_8[CH_4][O_2]^2\right) \quad (6.44)$$

$$r_{(O_2)} = -\left(\frac{K_1[O_2]\theta_v^2 + K_7[C_2H_4][O_2]^2 + K_8[CH_4][O_2]^2 + K_9[C_2H_6]^2[O_2]^5}{K_{10}[O_2][CO]^2} + \right) \quad (6.45)$$

$$r_{(CO)} = K_7[C_2H_4][O_2]^2 + K_9[C_2H_6]^2[O_2]^5 - K_{10}[CO]^2[O_2] \quad (6.46)$$

$$r_{(CO_2)} = K_8[CH_4][O_2]^2 + K_{10}[CO]^2[O_2] \quad (6.47)$$

$$r_{(C_2H_6)} = k_2[CH_4]\theta_o - K_4[C_2H_6]\theta_o^2 - K_6[C_2H_6] - K_9[C_2H_6]^2[O_2]^5 \quad (6.48)$$

$$r_{(C_2H_4)} = K_4[C_2H_6]\theta_o^2 - K_7[C_2H_4][O_2]^2 \quad (6.49)$$

$$r_{(H_2O)} = K_5\theta_{OH}^2 + K_7[C_2H_4][O_2]^2 + K_8[CH_4][O_2]^2 + K_9[C_2H_6]^2[O_2]^5 \quad (6.50)$$

$$r_{(H_2)} = K_6[C_2H_6]^2 \quad (6.51)$$

onde θ_v é a fração de sítios ativos vagos e θ_o é a fração de sítios ativos ocupados com espécie de oxigênio, de forma semelhante, θ_{OH} (não representada nas equações das taxas) indica a fração de sítios ativos ocupados pelos radicais hidroxilas. As equações que representam o balanço de sítios são:

$$\theta_o + \theta_{OH} + \theta_v = 1 \quad (6.52)$$

$$\theta_o = \theta_v \sqrt{k_1 [O_2]} \quad (6.53)$$

$$\theta_{OH} = \theta_v \left(\frac{k_1 k_4 [C_2H_6] [O_2]}{[C_2H_4]} \right)^{0,5} \quad (6.54)$$

$$\theta_v = \frac{1}{(k_1 [O_2])^{0,5} + \left(\frac{k_1 k_4 [C_2H_6] [O_2]}{[C_2H_4]} \right)^{0,5} + 1} \quad (6.55)$$

O modelo cinético apresentado foi formulado com a intenção de auxiliar na determinação das condições reacionais ótimas, onde as seletividades dos produtos etano e eteno fossem maximizadas, visando a possibilidade de aplicação comercial da reação de acoplamento oxidativo do metano para a obtenção da valorização do gás natural. Como a estimação de parâmetros para esse modelo não é uma tarefa fácil, onde um tempo razoável precisa ser dedicado, não foi possível finalizar esta etapa do trabalho até o presente momento, ficando, dessa forma, a avaliação do modelo como sugestão para trabalhos futuros.

Importante também, é esclarecer, que o modelo cinético apresentado não é um modelo definitivo, mas sim uma iniciativa para se chegar a um modelo final. Contudo, apenas através da determinação de seus parâmetros é possível sugerir modificações com o objetivo de aperfeiçoá-lo.

CAPÍTULO 7

7. Conclusão e Sugestões

Com base nos resultados apresentados nos capítulos anteriores foram feitas as seguintes conclusões:

Apesar da área superficial apresentada ser menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$, o catalisador Li/Ce/MgO mostrou um bom desempenho para a reação de AOM, apresentando boa seletividade nos produtos de interesse (etano e eteno).

Por meio da análise de absorção atômica, foi verificado que há uma perda significativa de lítio durante a etapa de calcinação, o que deve resultar em uma perda de atividade perante a atividade que deveria ser apresentada com a composição teórica.

Adicionalmente, a análise de DRX apresentou duas fases predominantes de estrutura cúbica de face centrada no catalisador, que são compostas pelo MgO e pelo CeO_2 , estando o lítio inserido na matriz do MgO. Estruturas cúbicas de face centrada são conhecidas por introduzir defeitos na rede de um sólido em forma de vacâncias de oxigênio.

Foi verificado, pelas análises de TPD de CO_2 , que, a introdução do CeO_2 conferiu ao material uma maior estabilidade pela adição de sítios básicos em maior número e tipo, e pela criação adicional de vacâncias de oxigênio (devido a inserção de uma nova fase de estrutura cfc), que são responsáveis pela formação do sítio ativo. Além disso, a superfície do material mostrou ter capacidade auto regenerativa, que foi associada à alta mobilidade de espécies de oxigênio que previnem o catalisador de uma desativação prematura devido à formação e deposição de coque. Essa atividade auto regenerativa também é atribuída ao CeO_2 , que é conhecido por ser um óxido com grande capacidade de estocar oxigênio, permitindo, dessa forma, que espécies deste átomo, formados na rede, se acumulem e possam se deslocar através dos defeitos regenerando os sítios ativos. Neste sentido, a etapa de pré-tratamento mostrou ter grande importância, pois em meio oxidante, permite que o material estoque uma quantidade superior de oxigênio do que em atmosfera inerte, atuando, assim,

beneficamente para a reação.

A formação de coque também é minimizada pela ausência de sítios ácidos que são capazes de catalisar reações de oxidação total. Foi constatado que o catalisador possui uma estrutura completamente básica, pois não apresentou nenhum sítio ácido quando foi submetido à análise de TPD de NH_3 .

Os estudos realizados com moléculas marcadas (CD_4 e $^{18}\text{O}_2$) mostraram que estas são uma excelente maneira para identificar o(s) mecanismo(s) de uma reação. Foi confirmado através da reação com CD_4 que a etapa lenta da reação é a quebra da ligação C-H do metano, que pode ocorrer reversível e/ou irreversivelmente e que o mecanismo é o de Eley-Rideal. Ratificou, que o catalisador é ativo para a reação de desidrogenação do etano a eteno, como foi visto pelas reações de decomposição do etano (sem moléculas marcadas) em presença ou não do catalisador. Através das reações com o $^{18}\text{O}_2$, ficou comprovada a participação das espécies de oxigênio da rede do catalisador na reação que, por meio de difusão, se deslocam do seio para a superfície.

Por fim, a análise estatística mostrou ser uma excelente ferramenta para explorar os dados experimentais e identificar as variáveis que possuem uma importância significativa na formação dos produtos e a maneira como elas influenciam. Permitindo compreender os vínculos existentes entre as diversas variáveis que compõem o problema, onde, a partir dessas relações, é possível explicar e construir teorias. E, através da estimação dos parâmetros do modelo empírico, foi feita a interpretação qualitativa e quantitativa dos dados experimentais de maneira mais adequada e clara que uma simples observação dos mesmos.

Como sugestões para trabalhos posteriores podem ser destacados:

Análises no DRIFTS das reações com as moléculas marcadas, com o objetivo de tentar identificar intermediários das reações e com isso finalizar por completo o real mecanismo da reação.

A realização das reações com moléculas marcadas em uma unidade integrada ao CG-MS para minimizar os erros de análise, e utilizar outro gás de arraste para possibilitar a verificação da formação de H_2 e seus isótopos.

Finalizar o estudo de estimação de parâmetros para o modelo cinético mecanístico proposto com o intuito de otimizar a reação e avaliar a sua real

possibilidade de aplicação comercial.

E melhorar a etapa de síntese do catalisador, por meio de outras técnicas mais eficazes, que possam ser capazes de reter o lítio na estrutura, minimizando a sua perda durante a calcinação, para que, dessa forma, possam ser verificadas as alterações de atividade e estrutura do material.

Referências Bibliográficas

- [1] GasNet – O site do gás natural. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/materia_completa.asp#prima. Acesso em: 15 de fevereiro de 2006.
- [2] MARTIN, G.A., MIRODATOS, C. “Surface chemistry in the oxidative coupling of methane”, *Fuel Processing Technology*, v. 42, pp. 179-215, 1995.
- [3] QUATTOR, A nova geração da Petroquímica, São Paulo, abril, 2009. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.ABIQUIM.org.br/releases/QUATTOR_Brasilplast.pdf. Acesso em: 09 junho de 2009.
- [4] MOREIRA, S.F. “A Integração Refino Petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente Mercado de Petroquímicos”, Tese M.Sc, Programa EQ-ANP, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- [5] ANP Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Dados estatísticos. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp. Acesso em: 30 de setembro de 2010 .
- [6] HEROLD, R.H.M. Perovskite Type Solid Oxide Solutions used as Catalysts for Oxidative Coupling of Methane. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://home.quicknet.nl/qn/prive/rhm.herold/archive/scriptieuni/chapter1.htm>. Acesso em: 2 de junho de 2006.
- [7] DISSANAYAKE, D., LUNSFORD, J.H., ROSYNEK, M.P. “Site Differentiation in Homolytic vs. Heterolytic Activation of Methane over Ba/MgO”. *Journal of Catalysis*, v. 146, pp. 613-615, 1994.
- [8] CHOUDHARY, V.R., RANE, V.H. “Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic in oxidative coupling of methane to C₂-hydrocarbons”. *Journal of Catalysis*, v. 130, pp. 411-422, 1991.
- [9] ITO, T., TASHIRO, T., KAWASAKI, M., WATANABE, T., TOI, K., KOBAYASHI, H. “Adsorption of methane on magnesium oxide studied by temperature-programmed desorption and ab initio molecular orbital methods”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, pp. 4476 – 4483, 1991.
- [10] KALENIK, Z., WOLF, E.E. “The role of the gas-phase reactions during methane oxidative coupling”. In: E.E. WOLF (Ed.), *Methane Conversion by Oxidative Processes*. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York, pp. 30-77, 1992.

- [11] KELLER, G.E., BHASIN, M.M., "Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane. I. Determination of Active Catalysts". *Journal of Catalysis*, v.73, pp. 9-19, 1982.
- [12] SOKOLOVSKII, V.D., MAMEDOV, E.A. "Oxidative coupling of hydrocarbons". *Catalysis Today*, v. 14, pp. 331-486, 1992.
- [13] PACHECO FILHO, J.G.A. "Acoplamento oxidativo do metano sobre catalisador Ce/Na/CaO". Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.
- [14] LUNSFORD, J.H. "The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons". *Catalysis Today*, v.6, pp. 235-259, 1990.
- [15] LUNSFORD, J.H. "The catalytic conversion of methane to oxygenates and higher hydrocarbons". In: L. Gucci, F. Solymosi and P. Tetenyi (Eds.), *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the tenth International Congress on Catalysis*, July 19-24, 1992, Budapest, Hungary, pp. 103-126.
- [16] LUNSFORD, J.H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century". *Catalysis Today*, v.63, pp. 165-174, 2000.
- [17] DUBOIS, J.-L., CAMERON, C.J. "Common features of oxidative coupling of methane cofeed catalysts". *Applied Catalysis*, v. 67, pp. 49-71, 1990.
- [18] SAWYER, D.T., VALENTINE, J.S. "How super is superoxide?". *Accounts of Chemical Research*, v. 14, pp. 393-400, 1981.
- [19] DRISCOLL, D.J., MARTIR, W., WANG, J.-X., LUNSFORD, J.H. "Formation of gas-phase methyl radicals over MgO". *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, pp. 58-63, 1985.
- [20] KUO, J.C.W., KRESGE, C.T., PALERMO, R.E. "Evaluation of direct methane conversion to higher hydrocarbons and oxygenates". *Catalysis Today*, v.4, pp. 463-470, 1989.
- [21] KRYLOV, O.V. "Catalytic reactions of partial methane oxidation". *Catalysis Today*, v. 18, pp. 209-302, 1993.
- [22] NELSON, P.F., LUCKEY, C.A., CANT, N.W. "Measurements of kinetic isotope effects and hydrogen/deuterium distributions over methane oxidative coupling catalysis". *Journal of Catalysis*, v. 120, pp. 216-230, 1989.
- [23] MELANDER, L. "Isotope Effects on Reaction Rates". The Ronald Press Company, New York, 1960.
- [24] ITO, T., WANG, J.-X., LIN, C, -H., LUNSFORD, J.H. "Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst". *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, pp. 5062-5068, 1985.

- [25] PEIL, K., MARCELIN, G., GOODWIN, J.G. "The role of lattice oxygen in the oxidative coupling of methane". In: E.E. Wolf (Ed.), *Methane Conversion by Oxidative Processes*. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York, pp. 138-167, 1992.
- [26] AL-ZAHRANI, S.M. "The effects of kinetics, hydrodynamics and feed conditions on methane coupling using fluidized bed reactor". *Catalysis Today*, v. 64, pp. 217-225, 2001.
- [27] STATMAN, D.J., GLEAVES, J.T., McNAMARA, D., MILLS, P.L., FORNASARI, G., ROSS, J.R.H. "TAP reactor investigation of methane coupling over samarium oxide catalysts". *Applied Catalysis*, v. 77, pp. 45-53, 1991.
- [28] BUYEVSKAYA, O.V., ROTHAEDEL, M., ZANTHOLFF, H.W., BAERNS, M. "Transition studies on reaction steps in the oxidative coupling of methane over catalytic surfaces of MgO and Sm₂O₃". *Journal of Catalysis*, v. 146, pp. 346-357, 1994.
- [29] FENG, Y., NIITRANEN, J., GUTMAN, D. "Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane. 1. Methyl radical production on 1% Sr/La₂O₃". *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, pp. 6558-6563, 1991.
- [30] FENG, Y., NIITRANEN, J., GUTMAN, D. "Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane. 2. Methyl radical recombination and ethane formation over 1% Sr/La₂O₃". *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, pp. 6564-6568, 1991.
- [31] VAN DER WIELE, K., GEERTS, J.W.M.H., KASTEREN, J.M.N. "Elementary reactions and kinetic modeling of the oxidative coupling of methane". In: E.E. Wolf (Ed.), *Methane Conversion by Oxidative Processes*. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York, pp. 259-319, 1992.
- [32] NELSON, P.F., LUKEY, C.A., CANT, N.W. "Isotopic evidence for direct methyl coupling and ethane to ethylene conversion during partial oxidation of methane over lithium/magnesium oxide". *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, pp. 6176-6179, 1988.
- [33] NELSON, P.F., CANT, N.W. "Oxidation of C₂ hydrocarbons products during the oxidative coupling of methane over a Li/MgO catalyst". *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, pp. 3756-3761, 1990.
- [34] ZHANG, H., WANG, J., DRISCOLL, D., LUNSFORD, J. "Activation and oxidative dimerization of methane over lithium-promoted zinc oxide". *Journal of Catalysis*, v. 112, pp. 366-374, 1988.
- [35] MIRO, E.E., SANTAMARIA, J.M., WOLF, E.E. "Oxidative coupling of methane on alkali metal-promoted nickel titanate". *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 451-464, 1990.

- [36] BYTYN, W., BAERNS, M. "Supported PbO catalysts for the oxidative coupling of methane-The effect of surface acidity of the support on C₂₊ selectivity". *Applied Catalysis*, v. 28, pp. 199-207, 1986.
- [37] SOKOLOVSKII, V.D, ALIEV, S.M., BUYEVSKAYA, O.V, DAVYDOV, A.A. "Type of hydrocarbon activation and nature of active sites of base catalysts in methane oxidative dehydrodimerization. In: M. BAERNS, J.R.H. ROSS and K.VAN DER WIELE (Eds), Methane Conversion, Proceedings of the First European Workshop on Methane Conversion". *Catalysis Today*, v. 4, pp. 293-300, 1989.
- [38] HATANO, M., OTSUKA, K. "The oxidative coupling of methane on lithium nickelate (III)". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, v. 85, pp. 199-206, 1989.
- [39] MAITRA, A.M. "Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane". *Applied Catalysis*, v. 104, pp. 11-59, 1993.
- [40] SINEV, M.Y. "Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects". *Journal of Catalysis*, v. 216, pp. 468-476, 2003.
- [41] HUGILL, J.A., TILLEMANS, F.W.A., DIJKSTRA, J.W., SPOELSTRA, S. "Feasibility study on the co-generation of ethylene and electricity through oxidative coupling of methane". *Applied Thermal Engineering*, v. 25, pp. 1259-1271, 2005.
- [42] HUTCHINGS, G.J., SCURRELL, M.S., WOODHOUSE, J. "Oxidative coupling of methane using oxide catalysts". *Chemical Society Reviews*, v. 18, pp. 251-283, 1989.
- [43] SWAAN, H.M., TOEBES, A., SESHAN, K., VAN OMMEN, J.G., TOSS, J.R.H. "The kinetic and mechanistic aspects of the oxidative dehydrogenation of ethane over Li/Na/MgO catalysts". *Catalysis Today*, v. 13, pp. 201-208, 1992.
- [44] MARTIN, G.A., BATES, A., DUCARME, V., MIRODATOS, C. "Oxidative conversion of methane and C₂ hydrocarbons on oxides: homogeneous versus heterogeneous processes". *Applied Catalysis*, v. 47, pp. 287-297, 1989.
- [45] CARREIRO, J.A.S.P., BAERNS, M. "Oxidative coupling of methane. 1. Alkaline earth compound catalysts". *Journal of Catalysis*, v. 117, pp. 258-265, 1989.
- [46] LACOMBE, S., SANCHEZ, J.G., DELICHERE, M.P., MOZZANEGA, H., TATIBOUET, J.M., MIRODATOS, C. "Total oxidation pathways in oxidative coupling of methane over lanthanum oxide catalysts". *Catalysis Today*, V. 13, pp. 273-282, 1992.

- [47] LACOMBE, S., GEANTET, C., MIRODATOS, C. "Oxidative coupling of methane over lanthana catalysts: identification and role of specific active sites". *Journal of Catalysis*, v. 151, pp. 439-452, 1994.
- [48] VEDENEEV, V.I., KRYLOV, O.V., ARUTYUNOV, V.S., BASEVICH, V.YA., GOLDENBERG, M.YA., TEITEL BOIM, M.A. "The role of initiation in oxidative coupling of methane". *Applied Catalysis A*, v. 127, pp.51-63, 1995.
- [49] VERESHCHAGIN, S.N., ROSS, J.R.H. "Kinetic studies of oxidative coupling of methane on samarium oxide". *Catalysis Today*, v. 24, pp. 285-287, 1995.
- [50] MALLENS, E.P., HOEBINK, J.H.B.J., MARIN, G.B. "An investigation of the oxygen pathways in the oxidative coupling of methane over MgO-based catalysts". *Journal of Catalysis*, v. 160, pp. 222-234, 1996.
- [51] JOHNSON, M.A., STEFANOVICH, E., TRUONG, T.N. "An *ab initio* Study on the Oxidative Coupling of Methane over a Lithium-Doped MgO Catalyst: Surface Defects and Mechanism". *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, pp. 3196-3201, 1997.
- [52] NAGY, A.J., MESTL, G., SCHLÖGL, R. "The role of subsurface oxygen in the silver-catalyzed, oxidative coupling of methane". *Journal of Catalysis*, v. 188, pp. 58-68, 1999.
- [53] MIMS, C.A, MAUTI, R., DEAN, A.M., ROSE, K.D. "Radical chemistry in methane oxidative coupling: tracing of ethylene secondary reactions with computer models and isotopes". *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, pp. 13357-13372, 1994.
- [54] ZENG, Y., AKIN, F.T., LIN, Y.S. "Oxidative coupling of methane on fluorite-structured samarium-yttrium-bismuth oxide". *Applied Catalysis A*, v. 213, pp. 33-45, 2001.
- [55] SPNICCI, R., MARINI, P., ROSSI, S., FATICANTI, M., PORTA, P. "Oxidative coupling of methane on LaAlO₃ perovskites partially substituted with alkali ou alkali-earth íons". *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 176, pp. 253-265, 2001.
- [56] HUA, W., GOEPPERT, A., SOMMER, J. "Methane activation in the presence of Al₂O₃-promoted sulfated zircônia". *Applied Catalysis A: General*, v. 219, pp. 201-207, 2001.
- [57] LIN, Y-Z., SUN, J., YI, J., LIN, Y-D., CHEN, H-B., LIAO, D-W. "Energetics of chemisorption and conversion of methane on transition metal surfaces". *Journal of Molecular Structure*, v. 587, pp. 63-71, 2002.
- [58] LACOMBE, S., ZANTHOFF, H., MIRODATOS, C. "Oxidative coupling of methane over lanthana catalysts". *Journal of Catalysis*, v. 155, pp. 106-116, 1995.

- [59] BURCH, R., CRITTLE, D.J., HAYES, M.J. "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts". *Catalysis Today*, v. 47, pp. 229-234, 1999.
- [60] KUS', S., OTREMBA, M., TANIEWSKI, M. "The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La_2O_3 , Nd_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 ". *Fuel*, v. 82, pp. 1331-1338, 2003.
- [61] KUS', S., OTREMBA, M., TÓRZ, A., TANIEWSKI, M. "Further evidence of responsibility of impurities in MgO for variability in its basicity and catalytic performance in oxidative coupling of methane". *Fuel*, v. 81, pp. 1755-1760, 2002.
- [62] KUS', S., TANIEWSKI, M. "The effect of some impurities on the basicity of MgO tested by the transformation of 2-butanol and on its catalytic performance in oxidative coupling of methane". *Fuel Processing Technology*, v. 76, pp. 41-49, 2002.
- [63] KUS', S., OTREMBA, M., TÓRZ, A., TANIEWSKI, M. "The effect of gas atmosphere used in the calcination of MgO on its basicity and catalytic performance in oxidative coupling of methane". *Applied Catalysis A: General*, v. 230, pp. 263-270, 2002.
- [64] SU, Y.S., YING, J.Y., GREEN JR., W.H. "Upper bound on the yield for oxidative coupling of methane". *Journal of Catalysis*, v. 218, pp. 321-333, 2003.
- [65] YATES, D.C.J., ZLOTIN, N.E., HATANO, M., HINSON, P.G., VINES, K.S., LUNSFORD, J.H. "Comments on "Blank reactor corrections in studies of the oxidative dehydrogenation of methane". *Journal of Catalysis*, v. 124, pp.557-561, 1990.
- [66] LI, C., DOMEN, K., MARUYA, K., ONISHI, T. "Spectroscopic identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol, and formaldehyde on cerium oxide". *Journal of Catalysis*, v. 125, pp. 445-455, 1990.
- [67] KONG, J., JUNG, J.S., CHOI, J.G., LEE, S.H. "Catalytic activity of LiSbTe_2 for oxidative coupling of methane". *Applied Catalysis A: General*, v. 204, pp. 241-250, 2000.
- [68] DASH, L.K., GILLIAN, M.J. "Assessment of competing mechanisms of the abstraction of hydrogen from CH_4 on $\text{Li/MgO}(001)$ ". *Surface Science*, v. 549, pp. 217-226, 2004.
- [69] LINTULUOTO, M., NAKAMURA, Y. "Theoretical study on the adsorption of methane on MgO and Li-doped MgO surfaces". *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v. 674, pp. 207-212, 2004.

- [70] LABINGER, J.A., OTT, K.C. "Mechanistic studies on the oxidative coupling of methane". *Journal of Physical Chemistry*, v. 91, pp. 2682-2684, 1987.
- [71] HUTCHINGS, G.J., SCURRELL, M.S., WOODHOUSE, J.R. "Comparison of ethane and ethane primary selectivities with Li/MgO and MgO catalysts for oxidative coupling of methane". *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 1862-1863, 1987.
- [72] HUTCHINGS, G.J., WOODHOUSE, J.R., SCURRELL, M.S. "Partial oxidation of methane over oxide catalysts". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, v. 85, pp. 2057-2523, 1989.
- [73] KHACHATRYAN, L.A., NIAZYAN, O.M., MANTASHYAN, A.A., VEDENEEV, V.I., TEITEL'BOIM, M.A. "Experimental determination of the equilibrium constant of the reaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2$ during the gas-phase oxidation of methane". *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 14, pp. 1231-1241, 1982.
- [74] SLAGLE, I.R., GUTMAN, D.J. "kinetics of polyatomic free-radicals produced by laser photolysis .5. study of the equilibrium $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ reversible CH_3O_2 between 421 and 538°C". *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, pp. 5342-5347, 1985.
- [75] XU, L., XIE, S., LIU, S., LIN, L., TIAN, Z. ZHU, A. "Combination of CH_4 oxidative coupling reaction with C_2H_6 dehydrogenation by CO_2 to C_2H_4 ". *Fuel*, v. 81, pp. 1593-1597, 2002.
- [76] BURCH, R., TSANG, S.C. "Investigation of the partial oxidation of hydrocarbons on methane coupling catalysts". *Applied Catalysis*, v. 65, pp. 259-280, 1990.
- [77] MARTIN, G.A., BERNAL, S., PERRICHON, V., MIRODATOS, C. "Hetero-homogeneous process involved in oxidative conversion of methane, ethane and hydrocarbon mixtures over basic oxides". *Catalysis Today*, v. 13, pp. 487-497, 1992.
- [78] KENNEDY, E.M., CANT, N.W. "Comparison of the oxidative dehydrogenation of ethane and oxidative coupling of methane over rare earth oxides". *Applied Catalysis*, v. 75, pp. 321-330, 1991.
- [79] MORALES, E., LUNSFORD, J.H. "Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst". *Journal of Catalysis*, v. 118, pp. 255-265, 1989.
- [80] BERNAL, S., MARTIN, G.A., MORAL, P., PERRICHON, V. "Oxidative dehydrogenation of ethane over lanthana". *Catalysis Letters*, pp. 231-238, 1990.

- [81] IWAMATSU, E., MORIYAMA, T., TAKASAKI, N., AIKA, K. "Importance of the specific surface area of the catalysts in oxidative dimerization of methane over promoted magnesium oxide". *Journal of Chemical Communication*, pp. 19-20, 1987.
- [82] TONG, Y.D., ROSYNEK, M.P., LUNSFORD, J.H. "Secondary reactions of methyl radicals with lanthanide oxides – their role in the selective oxidation of methane". *Journal of Physical Chemistry*, v. 93, pp. 2896-2898, 1989.
- [83] THORSTEINSON, E.M., WILSON, T.P, YOUNG, F.G, KASAI, P.H. "Oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium". *Journal of Catalysis*, v. 52, pp. 116-132, 1978.
- [84] OTTANA, R., PARMALIANA, A., ZIPELLI, C., GIORDANO, N. "Catalytic oxydehydrogenation of ethane over Cd-exchanged zeolitas". *Annali di Chimica*, v. 73, pp. 403-410, 1983.
- [85] MLECZKO, L., BAERNS, M. "Catalytic oxidative coupling of methane – reaction engineering aspects and process schemes". *Fuel Processing Technology*, v. 42, pp. 217-248, 1995.
- [86] EKSTROM, A. "The oxidative coupling of methane: reaction pathways and their process implications. In: E.E. Wolf (Ed.), Methane Conversion by Oxidative Processes, Fundamental and Engineering Aspects, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 99-137, 1992.
- [87] LANE, G.S., WOLF, E.E. "Methane utilization by oxidative coupling – I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen". *Journal of Catalysis*, v. 113, pp. 144-163.
- [88] NOLAN, M., DARKER, S.C., WATSON, G.M. "The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria". *Surface Science*, v. 595, pp. 223-232, 2005.
- [89] BARTSCH, S., FALKOWSKI, J., HOFMANN, H. "Catalyst Development for Oxidative Methane Coupling". *Catalysis today*, v. 4, pp. 421-431, 1989.
- [90] CONWAY, S.J., WANG, D.J., LUNSFORD, J.H. "Selective oxidation of methane and ethane over Li⁺ - MgO - Cl⁻ catalysts promoted with metal oxides". *Applied Catalysis A: General*, v. 79, pp. L1-L5, 1991.
- [91] SCHWAAB, M., PINTO, J.C., *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2007
- [92] TRIOFENTTI, C., BABICH, I.V., SESHAN, K., LEFFERTS, L. "Formation of high surface area Li/MgO - Efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation/cracking of propane". *Applied Catalysis A: General*, v. 310,

- pp. 105, 2006.
- [93] LEVELES, L., SESHAN, K., LERCHER, J.A., LEFFERTS, L. "Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst II. Active site characterization and hydrocarbon activation". *Journal of Catalysis*, v. 218, pp. 307, 2003.
- [94] BERGER, T., SCHUH, J., STERRER, M., DIWALD, O., KNÖZINGER, E. "Lithium ion induced surface reactivity changes on MgO nanoparticles". *Journal of Catalysis* v. 247, pp. 61–67, 2007.
- [95] ZHANG, W., AND SMIRNIOTIS, P.G. "Study of Oxide-Based Catalysts for the Oxidative Transformation of Acetonitrile to Acrylonitrile with CH₄." *Journal of Catalysis* v. 182, pp. 70-81, 1999.
- [96] CHARTIER, T., AND LOSTEC, L. "Gas Evolution from a Sol-Gel MgO-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O Powder during Heat Treatment Analysed by Mass Spectrometry". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* v. 23, pp. 27–37, 2002.
- [97] ARITANI, H., YAMADA, H., NISHIO, T., SHIONO, T.; IMAMURA, S. "Characterization of Li-doped MgO catalysts for oxidative coupling of methane by means of MgK-edge XANES". *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, pp. 10133-10143, 2000.
- [98] VOSKRESENSKAYA, E. N., ROGULEVA, V. G., and ANSHITS, A. G. "Oxidant Activation Over Structural Defects of Oxide Catalysts in Oxidative Methane Coupling". *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 37, no. 1, pp. 101-143, 1995.
- [99] MAITI, G.C., BAERNS, M., "Dehydration of sodium hydroxide and lithium hydroxide dispersed over calcium oxide catalysts for the oxidative coupling of methane". *Applied Catalysis A: General*, v. 127, pp.219-232, 1995.
- [100] YUAN, D.W., WANG, S. F., HUEBNER, W., SIMKOVICH, G. "The effect of Li-salt additions on the densification of tin oxide". *Journal of Materials Research*, v. 8, pp. 1675-1679, 1993.
- [101] HASHEM, A.M.A. "Preparation, Characterization and Electrochemical Performance of T-MnO₂ and LiMn₂O₄ as Cathodes for Lithium Batteries". *Ionics*, v. 10, pp. 206-212, 2004.
- [102] EL-SHOBAKY, G.A., RADWAN, N.R.E., RADWAN, F. M., "Investigation Of Solid-Solid Interactions Between Pure And Li₂O-Doped Magnesium And Ferric Oxides". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 68, pp. 275-287, 2002.
- [103] MADARÁSZ, J., VARGA, P. P., POKOL, G. "Evolved gas analyses (TG/DTA–MS and TG–FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate

- hexahydrate in air and nitrogen". *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v.79, pp. 475–478, 2007.
- [104] COLUSSIA, S.; MARCHESE, L. "Surface sites of microcrystals: Coordination and reactivity". *Catalysis Today*, v. 41, pp. 229, 1998.
- [105] CORONADO, J. M., MAIRA, A. J., MARTÍNEZ-ARIAS, A., CONESA, J. C. "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, 2002.
- [106] BENSALÉM, A., BOZON-VERDURAS, F., DELAMAR, M. "Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria". *Applied Catalysis A: General*, v. 121, pp. 81-93, 1995.
- [107] MARTINEZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., SALAMANCA, L. N. "Structural and Redox Properties of Ceria in Alumina-Supported Ceria Catalyst Supports". *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, pp. 4038-4046, 2000.
- [108] TSUNEKAWA, S., WANG, J.T., KAWAZOE, Y. "Blueshifts in the ultraviolet absorption spectra of cerium oxide nanocrystallites". *Journal Applied Physics*, v. 94, pp. 3654, 2003.
- [109] PATSALAS, P., LOGOTHETIDIS, S., METAXA, C. "Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films." *Applied Physics Letter*, v. 81, pp. 466, 2002.
- [110] PATSALAS, P., LOGOTHETIDIS, S., SYGELLOU, L., KENNOU, S. "Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films." *Physical Review B*. v. 68, pp. 35104, 2003.
- [111] CHEN, M.Y., ZU, X.T., XIANG, X., ZHANG, H.L. "Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of CeO₂ films on sapphire". *Physica B*, v. 389, pp. 263, 2007.
- [112] NATILE, M.M., BOCCALETTI, G., GLISENTI, A. "Properties and reactivity of nanostructured CeO₂ powders: Comparison among two synthesis procedures." *Chemistry of Materials*. v. 17, pp. 6272-6286, 2005.
- [113] ZAKI, M.I., HUSSEIN, G.A.M, MANSOUR, S.A.A., ISMAIL, H.M., MEKHEMER, G.A.H. "Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v.127, pp. 47-56, 1997.
- [114] CHOUDHARY, V.R., MULLA, S.A.R., UPHADE, B.S. "Oxidative Coupling of Methane over Alkaline Earth Oxides Deposited on Commercial Support Precoated with Rare Earth Oxides". *Fuel*, v. 78, pp. 427-437, 1999.

- [115] CHOUDHARY, V.R., RANE, V.H., CHAUDHARI, S.T. "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, 1997.
- [116] ISTADI, AMIN, N.A.S., "Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO₂-based catalyst for CO₂ OCM to C₂ hydrocarbons". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 259, pp. 61-66, 2006.
- [117] PURNOMO, A., GALLARDO, S., ABELLA, L., SALIM, C., HINODE, H., "Effect of ceria loading on the carbon formation during low temperature methane reforming over a Ni/CeO₂/ZrO₂ catalyst". *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. v. 95, pp. 213-220, 2008.
- [118] GONÇALVES, R.L.P., MUNIZ, F.C., PASSOS, F.B., SCHMAL, M., "Promoting Effect of Ce on the Oxidative Coupling of Methane Catalysts". *Catalysis Letter*, v. 135, pp. 26-32, 2010.

Anexo A.

Tabela A.1: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
700	50	2,0	0,2990	0,6546	0,0127	0,0235	0,0078	0,0025	7,98	0,17	0,05	22,15	0,32	1,85
			0,3069	0,6563	0,0104	0,0186	0,0061	0,0017	6,36	0,17	0,05	21,30	0,28	1,79
			0,3087	0,6572	0,0101	0,0175	0,0052	0,0013	5,82	0,15	0,04	19,05	0,24	1,74
			0,3107	0,6583	0,0101	0,0157	0,0044	0,0008	5,23	0,14	0,03	16,84	0,18	1,56
			0,3113	0,6587	0,0100	0,0152	0,0041	0,0008	5,03	0,14	0,03	16,21	0,18	1,52
			0,3118	0,6594	0,0101	0,0146	0,0034	0,0008	4,77	0,12	0,03	14,53	0,22	1,45
			0,3121	0,6594	0,0103	0,0142	0,0033	0,0006	4,68	0,12	0,02	13,75	0,17	1,38
			0,3123	0,6596	0,0105	0,0139	0,0032	0,0005	4,60	0,11	0,02	13,12	0,15	1,33
			0,3128	0,6601	0,0105	0,0135	0,0027	0,0005	4,40	0,10	0,02	11,85	0,18	1,29
			0,3129	0,6602	0,0109	0,0130	0,0025	0,0004	4,32	0,09	0,02	10,97	0,18	1,20
			0,3125	0,6597	0,0111	0,0132	0,0029	0,0005	4,52	0,11	0,02	12,25	0,16	1,19
			0,3124	0,6600	0,0111	0,0132	0,0028	0,0004	4,46	0,10	0,02	11,85	0,15	1,20
			0,3130	0,6600	0,0111	0,0130	0,0024	0,0004	4,32	0,09	0,01	10,59	0,17	1,17
			0,3139	0,6594	0,0110	0,0129	0,0024	0,0004	4,28	0,09	0,01	10,40	0,15	1,17
			0,3141	0,6598	0,0111	0,0123	0,0023	0,0004	4,18	0,09	0,01	10,36	0,15	1,11
			0,3139	0,6601	0,0112	0,0123	0,0021	0,0004	4,14	0,08	0,01	9,67	0,17	1,10
			0,3143	0,6598	0,0112	0,0122	0,0022	0,0004	4,14	0,08	0,01	9,77	0,16	1,09
0,3139	0,6598	0,0113	0,0123	0,0023	0,0003	4,20	0,09	0,01	9,97	0,15	1,09			
0,3146	0,6596	0,0112	0,0121	0,0021	0,0003	4,10	0,08	0,01	9,58	0,15	1,08			
0,3147	0,6598	0,0111	0,0120	0,0022	0,0003	4,07	0,09	0,01	9,78	0,15	1,08			
0,3141	0,6606	0,0113	0,0116	0,0022	0,0003	4,04	0,09	0,01	9,74	0,14	1,02			

Tabela A.2: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
700	50	3,5	0,189	0,761	0,010	0,024	0,013	0,004	8,08	0,25	0,07	32,67	0,29	2,56
			0,194	0,764	0,010	0,020	0,010	0,002	6,73	0,23	0,06	28,78	0,24	2,02
			0,194	0,764	0,011	0,020	0,009	0,002	6,43	0,22	0,05	26,93	0,23	1,84
			0,196	0,765	0,011	0,019	0,009	0,002	6,16	0,21	0,05	26,12	0,22	1,73
			0,196	0,765	0,011	0,018	0,008	0,002	5,97	0,21	0,04	25,32	0,21	1,66
			0,197	0,765	0,011	0,018	0,008	0,002	5,80	0,20	0,04	24,46	0,20	1,60
			0,197	0,766	0,011	0,017	0,007	0,001	5,67	0,20	0,04	23,81	0,20	1,54
			0,198	0,766	0,011	0,017	0,007	0,001	5,50	0,19	0,04	22,94	0,19	1,48
			0,198	0,766	0,012	0,017	0,007	0,001	5,45	0,19	0,03	22,10	0,18	1,41
			0,199	0,766	0,012	0,016	0,006	0,001	5,33	0,18	0,03	21,71	0,18	1,34
			0,199	0,766	0,012	0,016	0,006	0,001	5,31	0,18	0,03	21,28	0,18	1,27
			0,199	0,766	0,012	0,015	0,006	0,001	5,20	0,18	0,03	20,83	0,18	1,24
			0,199	0,766	0,012	0,015	0,006	0,001	5,16	0,18	0,03	20,69	0,18	1,25
			0,199	0,767	0,012	0,015	0,006	0,001	5,10	0,18	0,03	20,57	0,17	1,21
			0,200	0,766	0,012	0,015	0,006	0,001	5,00	0,17	0,03	20,16	0,17	1,22
0,199	0,767	0,012	0,015	0,006	0,001	5,02	0,17	0,03	20,10	0,17	1,16			
0,200	0,767	0,012	0,014	0,006	0,001	4,90	0,17	0,03	19,91	0,17	1,15			
0,200	0,767	0,012	0,014	0,006	0,001	4,97	0,17	0,03	19,78	0,17	1,15			
0,201	0,767	0,012	0,014	0,006	0,001	4,83	0,17	0,03	19,77	0,16	1,16			
0,200	0,767	0,013	0,014	0,005	0,001	4,83	0,17	0,03	19,44	0,16	1,08			

Tabela A.3: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
700	50	5,0	0,1372	0,8188	0,0062	0,0187	0,0152	0,0039	7,16	0,35	0,09	43,47	0,26	3,00
			0,1381	0,8195	0,0067	0,0174	0,0145	0,0038	6,90	0,34	0,09	43,29	0,26	2,60
			0,1407	0,8207	0,0070	0,0159	0,0127	0,0030	6,21	0,33	0,08	40,69	0,23	2,29
			0,1425	0,8219	0,0070	0,0145	0,0116	0,0025	5,72	0,33	0,07	39,65	0,22	2,07
			0,1418	0,8218	0,0075	0,0147	0,0116	0,0026	5,79	0,32	0,07	39,08	0,22	1,97
			0,1434	0,8224	0,0079	0,0140	0,0103	0,0020	5,34	0,30	0,06	36,00	0,20	1,78
			0,1427	0,8222	0,0083	0,0143	0,0104	0,0021	5,48	0,30	0,06	35,66	0,20	1,71
			0,1436	0,8230	0,0085	0,0136	0,0095	0,0018	5,15	0,28	0,05	33,72	0,19	1,59
			0,1442	0,8230	0,0085	0,0135	0,0091	0,0017	5,04	0,28	0,05	33,02	0,19	1,60
			0,1457	0,8228	0,0089	0,0131	0,0081	0,0014	4,75	0,26	0,04	30,17	0,17	1,46
			0,1463	0,8229	0,0089	0,0127	0,0079	0,0013	4,63	0,26	0,04	29,70	0,16	1,43
			0,1464	0,8230	0,0092	0,0125	0,0077	0,0012	4,58	0,25	0,04	29,16	0,16	1,37
			0,1467	0,8229	0,0092	0,0125	0,0075	0,0012	4,54	0,25	0,04	28,67	0,16	1,36
			0,1470	0,8229	0,0093	0,0124	0,0073	0,0011	4,47	0,24	0,04	27,86	0,15	1,33
			0,1476	0,8237	0,0093	0,0116	0,0068	0,0010	4,24	0,24	0,03	27,19	0,14	1,26
			0,1475	0,8235	0,0094	0,0117	0,0069	0,0010	4,29	0,24	0,03	27,33	0,15	1,25
0,1472	0,8238	0,0092	0,0118	0,0069	0,0010	4,28	0,24	0,03	27,26	0,15	1,28			
0,1477	0,8237	0,0093	0,0116	0,0068	0,0010	4,23	0,24	0,03	27,02	0,14	1,25			
0,1477	0,8238	0,0092	0,0115	0,0068	0,0010	4,21	0,24	0,03	27,27	0,15	1,25			
0,1476	0,8242	0,0094	0,0114	0,0065	0,0009	4,14	0,23	0,03	26,33	0,14	1,21			

Tabela A.4: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
700	75	2,0	0,2896	0,6491	0,0144	0,0318	0,0110	0,0041	10,52	0,18	0,07	39,50	0,37	2,20
			0,2944	0,6510	0,0155	0,0275	0,0087	0,0028	9,21	0,16	0,05	34,78	0,33	1,77
			0,2951	0,6522	0,0165	0,0263	0,0075	0,0023	8,75	0,14	0,04	31,58	0,31	1,59
			0,2967	0,6534	0,0177	0,0242	0,0063	0,0018	8,16	0,13	0,04	27,87	0,28	1,37
			0,2970	0,6539	0,0185	0,0233	0,0057	0,0015	7,93	0,12	0,03	25,81	0,26	1,26
			0,2980	0,6544	0,0192	0,0219	0,0052	0,0013	7,63	0,11	0,03	23,86	0,25	1,14
			0,2988	0,6551	0,0195	0,0207	0,0048	0,0011	7,34	0,10	0,02	22,57	0,23	1,06
			0,3007	0,6552	0,0194	0,0194	0,0044	0,0010	7,03	0,10	0,02	21,80	0,22	1,00
			0,3010	0,6555	0,0196	0,0187	0,0043	0,0009	6,91	0,10	0,02	21,23	0,21	0,95
			0,3019	0,6559	0,0193	0,0180	0,0040	0,0008	6,70	0,10	0,02	20,70	0,20	0,93
			0,3032	0,6558	0,0190	0,0173	0,0039	0,0008	6,51	0,09	0,02	20,39	0,20	0,91
			0,3031	0,6562	0,0191	0,0170	0,0038	0,0007	6,44	0,09	0,02	20,20	0,19	0,89
			0,3031	0,6565	0,0190	0,0168	0,0038	0,0007	6,41	0,09	0,02	20,32	0,19	0,89
			0,3034	0,6566	0,0191	0,0165	0,0038	0,0007	6,35	0,09	0,02	20,20	0,19	0,86
			0,3045	0,6566	0,0186	0,0161	0,0036	0,0007	6,17	0,09	0,02	19,74	0,18	0,87
0,3043	0,6573	0,0187	0,0153	0,0036	0,0007	6,09	0,09	0,02	20,13	0,18	0,82			
0,3050	0,6569	0,0185	0,0154	0,0035	0,0006	6,05	0,09	0,02	19,82	0,18	0,83			
0,3055	0,6571	0,0182	0,0152	0,0034	0,0006	5,94	0,09	0,02	19,52	0,18	0,83			
0,3054	0,6571	0,0182	0,0151	0,0035	0,0006	5,95	0,09	0,02	19,77	0,18	0,83			

Tabela A.5: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
700	75	3,5	0,1877	0,7607	0,0078	0,0241	0,0157	0,0040	8,57	0,30	0,08	55,18	0,26	3,08
			0,1943	0,7629	0,0079	0,0199	0,0125	0,0026	7,06	0,29	0,06	51,98	0,21	2,52
			0,1953	0,7634	0,0082	0,0198	0,0111	0,0021	6,67	0,27	0,05	48,68	0,19	2,42
			0,1956	0,7650	0,0088	0,0188	0,0100	0,0018	6,28	0,25	0,05	46,19	0,18	2,13
			0,1959	0,7650	0,0093	0,0188	0,0093	0,0016	6,14	0,24	0,04	43,71	0,17	2,02
			0,1960	0,7657	0,0097	0,0184	0,0087	0,0014	5,95	0,23	0,04	41,89	0,17	1,89
			0,1958	0,7654	0,0102	0,0188	0,0084	0,0014	5,97	0,22	0,04	40,37	0,16	1,84
			0,1957	0,7663	0,0108	0,0181	0,0079	0,0012	5,80	0,21	0,03	38,76	0,16	1,67
			0,1966	0,7662	0,0106	0,0178	0,0076	0,0012	5,67	0,20	0,03	38,15	0,15	1,68
			0,1962	0,7666	0,0108	0,0178	0,0075	0,0011	5,65	0,20	0,03	37,78	0,15	1,65
			0,1972	0,7663	0,0109	0,0173	0,0072	0,0011	5,52	0,20	0,03	37,04	0,15	1,58
			0,1968	0,7663	0,0111	0,0176	0,0072	0,0011	5,56	0,19	0,03	36,51	0,15	1,59
			0,1977	0,7665	0,0111	0,0167	0,0070	0,0010	5,40	0,20	0,03	36,48	0,14	1,51
			0,1977	0,7666	0,0111	0,0167	0,0068	0,0010	5,36	0,19	0,03	35,95	0,14	1,50
			0,1976	0,7672	0,0110	0,0165	0,0068	0,0010	5,30	0,19	0,03	36,11	0,14	1,49
			0,1977	0,7672	0,0115	0,0160	0,0066	0,0009	5,26	0,19	0,03	35,34	0,14	1,40
0,1973	0,7670	0,0115	0,0165	0,0067	0,0009	5,34	0,19	0,03	35,28	0,14	1,43			
0,1977	0,7672	0,0114	0,0163	0,0065	0,0009	5,24	0,18	0,02	34,61	0,14	1,43			
0,1977	0,7668	0,0116	0,0163	0,0066	0,0009	5,30	0,19	0,03	34,89	0,14	1,40			

Tabela A.6: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
700	75	5,0	0,1475	0,7975	0,0092	0,0242	0,0166	0,0051	8,77	0,30	0,09	56,52	0,31	2,63
			0,1512	0,7998	0,0095	0,0208	0,0149	0,0037	7,79	0,30	0,08	55,10	0,25	2,19
			0,1537	0,8002	0,0102	0,0202	0,0127	0,0030	7,17	0,28	0,06	50,86	0,23	1,98
			0,1542	0,8003	0,0109	0,0193	0,0125	0,0028	7,07	0,27	0,06	50,35	0,23	1,77
			0,1549	0,8012	0,0116	0,0185	0,0113	0,0025	6,72	0,26	0,06	47,94	0,22	1,60
			0,1554	0,8022	0,0120	0,0176	0,0106	0,0022	6,43	0,25	0,05	46,29	0,21	1,47
			0,1560	0,8023	0,0120	0,0172	0,0103	0,0022	6,33	0,25	0,05	46,13	0,21	1,44
			0,1560	0,8029	0,0123	0,0169	0,0097	0,0021	6,19	0,24	0,05	44,85	0,22	1,38
			0,1560	0,8037	0,0124	0,0164	0,0095	0,0020	6,06	0,24	0,05	44,55	0,21	1,33
			0,1558	0,8035	0,0127	0,0163	0,0099	0,0018	6,12	0,24	0,04	44,65	0,18	1,28
			0,1558	0,8042	0,0130	0,0164	0,0088	0,0018	5,92	0,22	0,04	41,81	0,20	1,26
			0,1563	0,8047	0,0130	0,0163	0,0084	0,0013	5,71	0,21	0,03	39,88	0,16	1,26
			0,1563	0,8055	0,0129	0,0158	0,0080	0,0014	5,58	0,21	0,04	39,53	0,17	1,23
			0,1565	0,8052	0,0130	0,0155	0,0085	0,0014	5,65	0,22	0,04	40,86	0,16	1,19
0,1566	0,8052	0,0130	0,0151	0,0086	0,0015	5,65	0,23	0,04	41,77	0,17	1,16			
0,1565	0,8057	0,0129	0,0154	0,0082	0,0012	5,53	0,22	0,03	39,90	0,15	1,20			
0,1567	0,8061	0,0131	0,0151	0,0078	0,0012	5,42	0,21	0,03	39,02	0,15	1,15			
0,1569	0,8065	0,0130	0,0150	0,0074	0,0012	5,31	0,20	0,03	37,92	0,16	1,15			
0,1568	0,8063	0,0131	0,0150	0,0075	0,0013	5,36	0,20	0,04	38,42	0,18	1,14			

Tabela A.7: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆			
700	100	2,0	0,2839	0,6453	0,0121	0,0375	0,0148	0,0064	12,49	0,21	0,09	29,97	0,43	3,10
			0,2906	0,6472	0,0127	0,0323	0,0125	0,0048	10,93	0,20	0,08	27,72	0,38	2,55
			0,2929	0,6486	0,0131	0,0304	0,0111	0,0039	10,16	0,19	0,07	25,60	0,35	2,33
			0,2946	0,6499	0,0135	0,0289	0,0098	0,0032	9,53	0,18	0,06	23,55	0,33	2,13
			0,2940	0,6504	0,0145	0,0289	0,0092	0,0029	9,43	0,17	0,05	21,82	0,32	1,99
			0,2949	0,6512	0,0154	0,0277	0,0083	0,0025	9,03	0,15	0,05	19,97	0,30	1,80
			0,2967	0,6522	0,0160	0,0260	0,0072	0,0020	8,45	0,14	0,04	17,83	0,27	1,63
			0,2966	0,6527	0,0167	0,0255	0,0067	0,0018	8,32	0,13	0,04	16,76	0,27	1,53
			0,2968	0,6528	0,0171	0,0251	0,0065	0,0017	8,23	0,13	0,03	16,24	0,26	1,46
			0,2971	0,6527	0,0175	0,0248	0,0063	0,0016	8,18	0,12	0,03	15,74	0,26	1,42
			0,2971	0,6531	0,0177	0,0243	0,0062	0,0016	8,09	0,12	0,03	15,63	0,26	1,37
			0,2972	0,6529	0,0178	0,0244	0,0061	0,0016	8,09	0,12	0,03	15,32	0,26	1,37
			0,2984	0,6537	0,0177	0,0230	0,0057	0,0014	7,76	0,12	0,03	14,91	0,24	1,30
			0,2978	0,6532	0,0179	0,0236	0,0059	0,0015	7,96	0,12	0,03	15,21	0,25	1,32
			0,2980	0,6530	0,0180	0,0235	0,0059	0,0015	7,93	0,12	0,03	14,99	0,25	1,30
			0,2990	0,6531	0,0178	0,0231	0,0057	0,0014	7,76	0,12	0,03	14,69	0,24	1,29
0,2996	0,6532	0,0178	0,0226	0,0055	0,0013	7,64	0,12	0,03	14,48	0,24	1,27			
0,3000	0,6534	0,0177	0,0222	0,0054	0,0013	7,54	0,12	0,03	14,32	0,24	1,25			
0,3004	0,6534	0,0177	0,0219	0,0053	0,0012	7,46	0,11	0,03	14,13	0,23	1,24			

Tabela A.8: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
700	100	3,5	0,1796	0,7654	0,0077	0,0243	0,0179	0,0051	9,24	0,32	0,09	41,69	0,29	3,14
			0,1852	0,7682	0,0078	0,0201	0,0150	0,0037	7,83	0,32	0,08	40,09	0,24	2,57
			0,1873	0,7679	0,0083	0,0195	0,0138	0,0032	7,45	0,31	0,07	38,01	0,23	2,35
			0,1886	0,7674	0,0087	0,0193	0,0131	0,0029	7,24	0,30	0,07	36,29	0,22	2,23
			0,1899	0,7666	0,0092	0,0188	0,0127	0,0027	7,14	0,29	0,06	35,45	0,22	2,04
			0,1891	0,7672	0,0095	0,0193	0,0123	0,0026	7,10	0,28	0,06	34,14	0,21	2,04
			0,1911	0,7656	0,0100	0,0190	0,0118	0,0025	6,99	0,27	0,06	33,02	0,21	1,89
			0,1913	0,7662	0,0105	0,0186	0,0112	0,0022	6,80	0,26	0,05	31,57	0,20	1,78
			0,1914	0,7665	0,0110	0,0184	0,0106	0,0021	6,68	0,25	0,05	30,20	0,19	1,68
			0,1904	0,7672	0,0112	0,0189	0,0104	0,0020	6,68	0,24	0,05	29,13	0,19	1,68
			0,1916	0,7671	0,0115	0,0182	0,0098	0,0018	6,45	0,24	0,04	28,06	0,18	1,58
			0,1934	0,7658	0,0119	0,0178	0,0095	0,0017	6,35	0,23	0,04	27,35	0,18	1,50
			0,1927	0,7656	0,0123	0,0181	0,0096	0,0018	6,48	0,23	0,04	27,16	0,18	1,48
			0,1929	0,7662	0,0122	0,0176	0,0094	0,0017	6,36	0,23	0,04	27,14	0,18	1,44
			0,1935	0,7656	0,0125	0,0177	0,0091	0,0016	6,31	0,22	0,04	26,23	0,18	1,42
			0,1957	0,7643	0,0123	0,0174	0,0089	0,0015	6,19	0,22	0,04	25,97	0,17	1,41
0,1965	0,7640	0,0125	0,0171	0,0085	0,0014	6,07	0,21	0,04	25,06	0,17	1,37			
0,1965	0,7637	0,0128	0,0169	0,0087	0,0015	6,15	0,22	0,04	25,51	0,17	1,32			
0,1960	0,7639	0,0128	0,0171	0,0087	0,0015	6,17	0,22	0,04	25,33	0,17	1,34			

Tabela A.9: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 700°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
700	100	5,0	0,1245	0,8203	0,0084	0,0233	0,0186	0,0050	8,76	0,34	0,09	42,67	0,27	2,78
			0,1290	0,8211	0,0097	0,0206	0,0159	0,0037	7,81	0,32	0,07	39,34	0,23	2,11
			0,1308	0,8220	0,0097	0,0196	0,0146	0,0032	7,33	0,31	0,07	37,84	0,22	2,03
			0,1310	0,8229	0,0103	0,0190	0,0138	0,0029	7,09	0,30	0,06	36,28	0,21	1,84
			0,1315	0,8236	0,0107	0,0187	0,0129	0,0026	6,83	0,29	0,06	34,51	0,20	1,74
			0,1318	0,8241	0,0112	0,0183	0,0123	0,0024	6,66	0,28	0,05	33,21	0,20	1,63
			0,1326	0,8240	0,0121	0,0179	0,0113	0,0021	6,44	0,26	0,05	30,83	0,18	1,48
			0,1330	0,8244	0,0127	0,0172	0,0108	0,0019	6,29	0,25	0,05	29,87	0,18	1,36
			0,1332	0,8247	0,0129	0,0170	0,0104	0,0018	6,17	0,25	0,04	28,90	0,18	1,32
			0,1341	0,8250	0,0130	0,0164	0,0099	0,0017	5,97	0,24	0,04	28,15	0,17	1,26
			0,1332	0,8252	0,0133	0,0166	0,0100	0,0017	6,07	0,24	0,04	28,16	0,17	1,25
			0,1345	0,8247	0,0133	0,0162	0,0096	0,0016	5,94	0,24	0,04	27,56	0,17	1,22
			0,1352	0,8246	0,0131	0,0161	0,0095	0,0015	5,84	0,24	0,04	27,37	0,16	1,22
			0,1344	0,8250	0,0135	0,0158	0,0097	0,0016	5,92	0,24	0,04	27,84	0,17	1,18
			0,1350	0,8248	0,0135	0,0158	0,0094	0,0015	5,84	0,23	0,04	27,12	0,16	1,17
			0,1349	0,8253	0,0131	0,0157	0,0094	0,0015	5,79	0,24	0,04	27,53	0,16	1,20
0,1340	0,8251	0,0132	0,0164	0,0097	0,0017	5,96	0,24	0,04	27,80	0,17	1,24			
0,1344	0,8252	0,0136	0,0159	0,0094	0,0015	5,86	0,23	0,04	26,96	0,16	1,17			
0,1420	0,8272	0,0124	0,0118	0,0059	0,0006	4,33	0,19	0,02	21,39	0,11	0,96			

Tabela A.10: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CO	CH ₄	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄						
750	50	2,0	0,2289	0,6374	0,0267	0,0694	0,0190	0,0186	21,18	0,14	0,14	28,11	0,98	2,60
			0,2450	0,6466	0,0225	0,0568	0,0158	0,0133	17,55	0,15	0,12	26,84	0,84	2,52
			0,2487	0,6472	0,0229	0,0537	0,0154	0,0121	16,91	0,15	0,12	26,46	0,79	2,35
			0,2528	0,6480	0,0219	0,0509	0,0148	0,0115	16,23	0,15	0,12	26,60	0,78	2,32
			0,2550	0,6485	0,0218	0,0495	0,0143	0,0108	15,80	0,15	0,11	26,12	0,76	2,27
			0,2573	0,6488	0,0216	0,0481	0,0142	0,0100	15,38	0,15	0,11	25,71	0,70	2,22
			0,2587	0,6493	0,0214	0,0467	0,0141	0,0097	15,13	0,15	0,11	25,88	0,69	2,18
			0,2605	0,6503	0,0217	0,0450	0,0132	0,0093	14,67	0,15	0,10	25,28	0,71	2,08
			0,2618	0,6502	0,0217	0,0441	0,0132	0,0090	14,49	0,15	0,10	25,19	0,68	2,03
			0,2626	0,6506	0,0217	0,0436	0,0127	0,0088	14,26	0,15	0,10	24,73	0,69	2,01
			0,2642	0,6509	0,0217	0,0424	0,0124	0,0084	13,97	0,15	0,10	24,53	0,68	1,96
			0,2648	0,6513	0,0217	0,0417	0,0125	0,0080	13,80	0,15	0,09	24,43	0,64	1,92
			0,2662	0,6514	0,0215	0,0408	0,0121	0,0079	13,58	0,15	0,10	24,30	0,65	1,90
			0,2669	0,6517	0,0214	0,0402	0,0121	0,0077	13,45	0,15	0,09	24,35	0,64	1,88
			0,2682	0,6523	0,0212	0,0393	0,0117	0,0074	13,14	0,15	0,09	23,97	0,63	1,85
			0,2685	0,6523	0,0213	0,0388	0,0117	0,0075	13,12	0,15	0,10	24,24	0,65	1,82
			0,2692	0,6529	0,0212	0,0377	0,0117	0,0073	12,93	0,15	0,09	24,38	0,62	1,78
			0,2706	0,6531	0,0210	0,0372	0,0112	0,0069	12,63	0,15	0,09	23,70	0,62	1,77
			0,2712	0,6529	0,0210	0,0366	0,0114	0,0069	12,60	0,15	0,09	24,08	0,61	1,74
			0,2723	0,6529	0,0210	0,0363	0,0110	0,0066	12,39	0,15	0,09	23,44	0,60	1,73
0,2717	0,6529	0,0213	0,0359	0,0115	0,0067	12,53	0,15	0,09	24,09	0,58	1,69			

Tabela A.11: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=2,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
750	50	2,5	0,2040	0,6748	0,0285	0,0584	0,0168	0,0174	18,73	0,14	0,14	28,25	1,03	2,05
			0,1937	0,6948	0,0253	0,0535	0,0161	0,0165	17,18	0,14	0,15	29,28	1,02	2,12
			0,2014	0,6927	0,0256	0,0498	0,0155	0,0149	16,44	0,15	0,14	28,80	0,96	1,95
			0,2047	0,6934	0,0261	0,0475	0,0147	0,0137	15,83	0,14	0,13	27,88	0,94	1,82
			0,2082	0,6937	0,0260	0,0443	0,0148	0,0130	15,35	0,15	0,13	28,26	0,88	1,70
			0,2132	0,6943	0,0260	0,0415	0,0132	0,0118	14,47	0,14	0,13	27,02	0,89	1,60
			0,2157	0,6945	0,0258	0,0397	0,0130	0,0112	14,10	0,15	0,13	27,05	0,86	1,54
			0,2183	0,6950	0,0255	0,0376	0,0131	0,0104	13,68	0,15	0,12	27,14	0,79	1,47
			0,2225	0,6953	0,0250	0,0352	0,0123	0,0097	13,03	0,15	0,12	26,77	0,79	1,41
			0,2252	0,6961	0,0247	0,0332	0,0119	0,0089	12,52	0,15	0,11	26,45	0,75	1,34
			0,2289	0,6962	0,0240	0,0310	0,0117	0,0082	11,99	0,16	0,11	26,59	0,70	1,29
			0,2299	0,6965	0,0242	0,0300	0,0114	0,0081	11,80	0,16	0,11	26,50	0,71	1,24
			0,2331	0,6970	0,0233	0,0280	0,0114	0,0071	11,25	0,16	0,10	26,48	0,62	1,20
			0,2347	0,6971	0,0233	0,0268	0,0111	0,0071	11,02	0,16	0,10	26,53	0,64	1,15
			0,2370	0,6970	0,0230	0,0257	0,0108	0,0065	10,69	0,16	0,10	26,29	0,60	1,12
			0,2386	0,6978	0,0226	0,0244	0,0102	0,0063	10,29	0,16	0,10	25,96	0,62	1,08
0,2401	0,6977	0,0222	0,0235	0,0103	0,0061	10,13	0,17	0,10	26,45	0,59	1,06			
0,2424	0,6980	0,0219	0,0221	0,0101	0,0055	9,73	0,17	0,09	26,19	0,55	1,01			
0,2439	0,6986	0,0213	0,0211	0,0097	0,0054	9,41	0,17	0,09	26,20	0,56	0,99			

Tabela A.12: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=3,33.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
750	50	3,33	0,1271	0,7449	0,0212	0,0617	0,0245	0,0205	18,84	0,19	0,16	35,18	0,84	2,91
			0,1365	0,7471	0,0208	0,0539	0,0233	0,0184	17,46	0,20	0,16	35,84	0,79	2,60
			0,1409	0,7471	0,0210	0,0511	0,0224	0,0176	16,92	0,20	0,16	35,74	0,79	2,43
			0,1432	0,7480	0,0212	0,0493	0,0222	0,0160	16,42	0,20	0,15	35,12	0,72	2,33
			0,1471	0,7487	0,0207	0,0469	0,0212	0,0153	15,82	0,20	0,15	35,05	0,72	2,26
			0,1484	0,7487	0,0218	0,0459	0,0207	0,0145	15,58	0,20	0,14	34,23	0,70	2,10
			0,1505	0,7488	0,0220	0,0446	0,0201	0,0139	15,26	0,20	0,14	33,84	0,69	2,03
			0,1522	0,7486	0,0225	0,0434	0,0198	0,0134	15,03	0,20	0,14	33,53	0,68	1,93
			0,1547	0,7478	0,0222	0,0426	0,0198	0,0130	14,84	0,20	0,13	33,60	0,66	1,92
			0,1558	0,7496	0,0223	0,0409	0,0191	0,0123	14,40	0,20	0,13	33,17	0,64	1,83
			0,1564	0,7496	0,0226	0,0407	0,0187	0,0120	14,26	0,20	0,13	32,65	0,64	1,80
			0,1579	0,7501	0,0225	0,0397	0,0183	0,0115	13,97	0,20	0,13	32,39	0,63	1,76
			0,1593	0,7502	0,0226	0,0385	0,0181	0,0114	13,79	0,20	0,13	32,55	0,63	1,71
			0,1606	0,7504	0,0225	0,0375	0,0179	0,0110	13,58	0,20	0,12	32,56	0,62	1,67
0,1616	0,7505	0,0221	0,0372	0,0179	0,0107	13,44	0,20	0,12	32,54	0,60	1,68			
0,1626	0,7508	0,0222	0,0361	0,0177	0,0105	13,26	0,20	0,12	32,58	0,59	1,63			
0,1639	0,7506	0,0222	0,0355	0,0175	0,0103	13,11	0,20	0,12	32,52	0,59	1,60			
0,1645	0,7509	0,0219	0,0349	0,0178	0,0100	13,02	0,21	0,12	32,86	0,56	1,59			
0,1889	0,7555	0,0187	0,0228	0,0103	0,0038	8,44	0,19	0,07	25,36	0,37	1,22			

Tabela A.13: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR				X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO		
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
750	50	3,5	0,1832	0,7230	0,0140	0,0424	0,0234	0,0140	0,25	0,15	39,92	0,60	3,03	
			0,1605	0,7571	0,0133	0,0380	0,0205	0,0107	13,04	0,25	0,13	37,82	0,52	2,86
			0,1623	0,7568	0,0147	0,0368	0,0195	0,0098	12,70	0,24	0,12	36,29	0,51	2,50
			0,1660	0,7573	0,0140	0,0347	0,0189	0,0092	12,15	0,25	0,12	36,58	0,49	2,49
			0,1662	0,7581	0,0142	0,0341	0,0185	0,0089	11,96	0,25	0,12	36,23	0,48	2,40
			0,1686	0,7582	0,0138	0,0329	0,0181	0,0084	11,62	0,25	0,11	36,18	0,46	2,38
			0,1699	0,7579	0,0135	0,0326	0,0178	0,0082	11,48	0,25	0,11	36,08	0,46	2,41
			0,1701	0,7582	0,0137	0,0322	0,0177	0,0080	11,38	0,25	0,11	35,91	0,45	2,34
			0,1711	0,7582	0,0134	0,0319	0,0175	0,0079	11,25	0,25	0,11	35,97	0,45	2,38
			0,1715	0,7590	0,0134	0,0311	0,0173	0,0077	11,07	0,25	0,11	36,02	0,44	2,33
			0,1724	0,7585	0,0134	0,0311	0,0171	0,0075	10,99	0,25	0,11	35,57	0,44	2,33
			0,1724	0,7588	0,0136	0,0307	0,0171	0,0075	10,96	0,25	0,11	35,68	0,44	2,25
			0,1732	0,7591	0,0134	0,0302	0,0168	0,0072	10,77	0,25	0,11	35,46	0,43	2,25
			0,1739	0,7595	0,0132	0,0297	0,0166	0,0071	10,62	0,25	0,11	35,63	0,43	2,26
			0,1742	0,7599	0,0135	0,0289	0,0165	0,0070	10,53	0,25	0,11	35,62	0,42	2,14
			0,1748	0,7594	0,0133	0,0292	0,0164	0,0069	10,50	0,25	0,10	35,36	0,42	2,20
			0,1750	0,7595	0,0131	0,0293	0,0163	0,0068	10,45	0,25	0,10	35,28	0,42	2,24
0,1750	0,7602	0,0135	0,0285	0,0161	0,0066	10,33	0,25	0,10	35,08	0,41	2,11			
0,1758	0,7601	0,0135	0,0280	0,0160	0,0066	10,23	0,25	0,10	35,24	0,41	2,07			
0,1760	0,7601	0,0136	0,0282	0,0158	0,0064	10,18	0,25	0,10	34,72	0,41	2,07			
0,1757	0,7599	0,0138	0,0283	0,0158	0,0066	10,26	0,25	0,10	34,80	0,42	2,05			

Tabela A.14: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=4.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
750	50	4,0	0,1282	0,7798	0,0152	0,0408	0,0227	0,0134	14,11	0,25	0,15	39,22	0,59	2,69
			0,1379	0,7818	0,0158	0,0351	0,0198	0,0095	12,30	0,25	0,12	36,56	0,48	2,22
			0,1389	0,7817	0,0161	0,0344	0,0195	0,0094	12,17	0,25	0,12	36,38	0,48	2,14
			0,1400	0,7821	0,0158	0,0335	0,0191	0,0094	11,97	0,25	0,12	36,63	0,49	2,12
			0,1404	0,7823	0,0160	0,0331	0,0191	0,0091	11,88	0,25	0,12	36,50	0,48	2,07
			0,1410	0,7826	0,0159	0,0328	0,0185	0,0091	11,73	0,24	0,12	36,19	0,49	2,06
			0,1425	0,7824	0,0157	0,0323	0,0184	0,0088	11,56	0,24	0,12	36,12	0,48	2,05
			0,1440	0,7831	0,0159	0,0310	0,0180	0,0081	11,24	0,25	0,11	35,85	0,45	1,95
			0,1449	0,7831	0,0160	0,0305	0,0173	0,0080	11,05	0,24	0,11	35,27	0,46	1,90
			0,1452	0,7832	0,0162	0,0301	0,0175	0,0078	11,00	0,24	0,11	35,29	0,45	1,86
			0,1469	0,7835	0,0165	0,0290	0,0170	0,0072	10,69	0,24	0,10	34,67	0,42	1,76
			0,1473	0,7835	0,0164	0,0284	0,0170	0,0072	10,65	0,25	0,10	35,15	0,43	1,73
			0,1483	0,7838	0,0163	0,0282	0,0166	0,0069	10,45	0,24	0,10	34,53	0,42	1,72
			0,1493	0,7841	0,0167	0,0274	0,0160	0,0066	10,22	0,24	0,10	33,89	0,42	1,64
			0,1503	0,7842	0,0164	0,0267	0,0160	0,0065	10,08	0,24	0,10	34,28	0,41	1,63
			0,1509	0,7844	0,0164	0,0261	0,0159	0,0063	9,97	0,25	0,10	34,31	0,40	1,59
0,1516	0,7847	0,0165	0,0257	0,0154	0,0061	9,81	0,24	0,10	33,86	0,40	1,55			
0,1540	0,7856	0,0164	0,0226	0,0156	0,0059	9,45	0,26	0,10	35,57	0,38	1,38			
0,1540	0,7843	0,0162	0,0246	0,0148	0,0062	9,55	0,24	0,10	33,96	0,41	1,52			

Tabela A.15: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=4,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CO	CH ₄	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄						
750	50	4,5	0,1083	0,8010	0,0186	0,0379	0,0205	0,0137	13,49	0,23	0,15	37,70	0,67	2,05
			0,1126	0,8007	0,0175	0,0353	0,0207	0,0132	13,10	0,24	0,15	39,11	0,64	2,02
			0,1157	0,8015	0,0172	0,0336	0,0198	0,0123	12,54	0,24	0,15	38,68	0,62	1,96
			0,1180	0,8021	0,0171	0,0320	0,0192	0,0116	12,13	0,24	0,15	38,56	0,60	1,86
			0,1208	0,8030	0,0171	0,0299	0,0180	0,0111	11,61	0,24	0,15	38,28	0,62	1,75
			0,1230	0,8022	0,0171	0,0291	0,0183	0,0103	11,41	0,24	0,14	38,24	0,57	1,71
			0,1252	0,8024	0,0172	0,0276	0,0175	0,0101	11,09	0,24	0,14	38,18	0,58	1,61
			0,1270	0,8029	0,0170	0,0265	0,0171	0,0096	10,76	0,24	0,14	37,98	0,56	1,56
			0,1295	0,8032	0,0167	0,0253	0,0166	0,0087	10,34	0,25	0,13	37,59	0,52	1,51
			0,1318	0,8030	0,0168	0,0242	0,0158	0,0084	10,02	0,24	0,13	37,08	0,53	1,44
			0,1337	0,8036	0,0165	0,0228	0,0154	0,0081	9,68	0,24	0,13	37,34	0,52	1,39
			0,1354	0,8039	0,0167	0,0221	0,0146	0,0074	9,33	0,24	0,12	36,12	0,51	1,32
			0,1372	0,8037	0,0162	0,0211	0,0147	0,0071	9,16	0,25	0,12	36,94	0,49	1,30
			0,1389	0,8039	0,0164	0,0199	0,0142	0,0068	8,87	0,25	0,12	36,70	0,48	1,22
			0,1403	0,8043	0,0158	0,0190	0,0142	0,0064	8,64	0,26	0,12	37,13	0,46	1,20
0,1415	0,8042	0,0160	0,0185	0,0136	0,0063	8,44	0,25	0,12	36,55	0,46	1,16			
0,1432	0,8043	0,0157	0,0178	0,0131	0,0060	8,18	0,25	0,11	36,29	0,46	1,13			
0,1447	0,8044	0,0154	0,0171	0,0127	0,0057	7,93	0,25	0,11	36,18	0,45	1,10			
0,1456	0,8040	0,0153	0,0164	0,0128	0,0058	7,90	0,25	0,12	37,03	0,46	1,07			

Tabela A.16: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				C ₂ H ₆
750	50	5,0	0,0825	0,8186	0,0178	0,0393	0,0257	0,0162	14,67	0,26	0,16	42,31	0,63	2,21
			0,0905	0,8174	0,0131	0,0367	0,0263	0,0160	14,11	0,29	0,17	45,87	0,61	2,79
			0,0944	0,8185	0,0138	0,0341	0,0251	0,0140	13,36	0,29	0,16	44,98	0,56	2,46
			0,0987	0,8193	0,0138	0,0321	0,0233	0,0129	12,60	0,28	0,16	44,12	0,55	2,33
			0,1021	0,8199	0,0137	0,0302	0,0222	0,0119	12,03	0,29	0,15	43,72	0,53	2,20
			0,1050	0,8208	0,0134	0,0286	0,0211	0,0111	11,48	0,28	0,15	43,35	0,53	2,13
			0,1075	0,8209	0,0136	0,0273	0,0204	0,0103	11,07	0,28	0,14	42,86	0,50	2,01
			0,1100	0,8214	0,0135	0,0258	0,0196	0,0096	10,64	0,29	0,14	42,64	0,49	1,91
			0,1118	0,8211	0,0137	0,0248	0,0194	0,0092	10,44	0,29	0,14	42,68	0,47	1,82
			0,1137	0,8224	0,0133	0,0234	0,0186	0,0086	9,98	0,29	0,13	42,59	0,46	1,76
			0,1159	0,8223	0,0133	0,0223	0,0183	0,0079	9,66	0,30	0,13	42,31	0,43	1,68
			0,1173	0,8223	0,0132	0,0217	0,0176	0,0078	9,45	0,29	0,13	42,13	0,44	1,64
			0,1185	0,8231	0,0131	0,0208	0,0171	0,0073	9,13	0,29	0,13	41,84	0,43	1,59
			0,1197	0,8235	0,0130	0,0199	0,0167	0,0072	8,91	0,29	0,13	42,02	0,43	1,53
			0,1211	0,8238	0,0128	0,0192	0,0164	0,0067	8,67	0,30	0,12	41,90	0,41	1,50
			0,1220	0,8238	0,0129	0,0186	0,0163	0,0064	8,55	0,30	0,12	41,94	0,39	1,45
0,1230	0,8242	0,0124	0,0182	0,0160	0,0062	8,34	0,30	0,12	41,96	0,39	1,46			
0,1243	0,8245	0,0125	0,0176	0,0154	0,0057	8,08	0,30	0,11	41,29	0,37	1,41			
0,1251	0,8249	0,0123	0,0171	0,0149	0,0058	7,89	0,30	0,12	41,29	0,39	1,39			
0,1261	0,8252	0,0122	0,0165	0,0147	0,0054	7,70	0,30	0,11	41,15	0,37	1,35			

Tabela A.17: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
750	75	2,0	0,2049	0,6391	0,0286	0,0833	0,0193	0,0247	23,83	0,12	0,16	28,20	1,28	2,91
			0,2349	0,6402	0,0223	0,0646	0,0185	0,0195	20,28	0,15	0,16	30,41	1,06	2,90
			0,2398	0,6415	0,0230	0,0621	0,0171	0,0165	19,20	0,14	0,14	28,33	0,97	2,70
			0,2428	0,6427	0,0234	0,0594	0,0163	0,0153	18,52	0,14	0,13	27,62	0,94	2,53
			0,2472	0,6439	0,0239	0,0564	0,0150	0,0136	17,60	0,14	0,12	26,26	0,91	2,36
			0,2515	0,6447	0,0237	0,0528	0,0141	0,0132	16,90	0,14	0,13	26,29	0,93	2,23
			0,2546	0,6446	0,0240	0,0507	0,0141	0,0120	16,45	0,14	0,12	25,92	0,85	2,11
			0,2573	0,6453	0,0238	0,0483	0,0137	0,0116	15,97	0,14	0,12	25,97	0,85	2,03
			0,2595	0,6457	0,0238	0,0467	0,0132	0,0112	15,58	0,14	0,12	25,70	0,85	1,96
			0,2621	0,6458	0,0236	0,0447	0,0135	0,0103	15,20	0,15	0,11	25,81	0,76	1,89
			0,2628	0,6463	0,0236	0,0442	0,0126	0,0105	15,00	0,14	0,12	25,43	0,83	1,87
			0,2658	0,6455	0,0237	0,0425	0,0128	0,0096	14,68	0,14	0,11	25,29	0,75	1,79
			0,2679	0,6461	0,0235	0,0412	0,0119	0,0094	14,24	0,14	0,11	24,75	0,79	1,76
			0,2686	0,6468	0,0233	0,0399	0,0121	0,0093	14,08	0,14	0,11	25,26	0,77	1,71
			0,2704	0,6474	0,0232	0,0382	0,0119	0,0089	13,72	0,14	0,11	25,24	0,75	1,65
0,2713	0,6473	0,0232	0,0377	0,0120	0,0086	13,62	0,15	0,11	25,27	0,72	1,63			
0,2734	0,6481	0,0228	0,0362	0,0112	0,0083	13,13	0,14	0,11	24,88	0,74	1,59			
0,2744	0,6481	0,0227	0,0353	0,0116	0,0079	13,02	0,15	0,10	25,17	0,68	1,56			
0,2761	0,6486	0,0224	0,0343	0,0109	0,0077	12,65	0,15	0,10	24,69	0,70	1,53			

Tabela A.18: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				C ₂ H ₆
750	75	3,5	0,1416	0,7517	0,0145	0,0508	0,0260	0,0156	16,48	0,24	0,15	38,93	0,60	3,51
			0,1472	0,7557	0,0153	0,0459	0,0233	0,0126	14,96	0,24	0,13	36,92	0,54	3,00
			0,1506	0,7561	0,0149	0,0440	0,0231	0,0113	14,45	0,25	0,12	36,88	0,49	2,95
			0,1529	0,7569	0,0147	0,0425	0,0219	0,0111	14,00	0,24	0,12	36,60	0,51	2,90
			0,1534	0,7572	0,0148	0,0421	0,0216	0,0109	13,88	0,24	0,12	36,39	0,51	2,85
			0,1551	0,7582	0,0145	0,0405	0,0213	0,0104	13,51	0,25	0,12	36,63	0,49	2,80
			0,1561	0,7583	0,0144	0,0400	0,0210	0,0102	13,36	0,25	0,12	36,43	0,48	2,77
			0,1580	0,7586	0,0146	0,0388	0,0207	0,0093	13,00	0,25	0,11	35,96	0,45	2,65
			0,1596	0,7582	0,0143	0,0384	0,0204	0,0091	12,84	0,25	0,11	35,91	0,45	2,68
			0,1605	0,7597	0,0145	0,0373	0,0194	0,0087	12,44	0,24	0,11	35,19	0,45	2,58
			0,1613	0,7595	0,0142	0,0371	0,0193	0,0086	12,36	0,24	0,11	35,25	0,45	2,61
			0,1630	0,7599	0,0142	0,0364	0,0183	0,0082	11,99	0,24	0,11	34,41	0,45	2,57
			0,1641	0,7594	0,0144	0,0354	0,0188	0,0080	11,97	0,25	0,10	34,94	0,42	2,45
			0,1648	0,7606	0,0144	0,0348	0,0176	0,0078	11,62	0,24	0,10	34,07	0,44	2,42
			0,1656	0,7600	0,0145	0,0344	0,0176	0,0079	11,62	0,24	0,11	34,22	0,45	2,37
			0,1660	0,7593	0,0143	0,0344	0,0184	0,0076	11,71	0,25	0,10	34,80	0,41	2,40
0,1660	0,7601	0,0142	0,0341	0,0181	0,0076	11,59	0,24	0,10	34,73	0,42	2,41			
0,1668	0,7602	0,0143	0,0336	0,0177	0,0074	11,44	0,24	0,10	34,38	0,42	2,35			
0,1664	0,7600	0,0144	0,0340	0,0180	0,0073	11,52	0,24	0,10	34,35	0,41	2,36			

Tabela A.19: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5, primeira repetição do ponto central.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CH ₄	CO	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄							
750	75	3,5	0,1173	0,7531	0,0215	0,0595	0,0285	0,0201	19,14	0,22	0,15	37,51	0,70	2,77	
			0,1276	0,7536	0,0195	0,0536	0,0278	0,0180	17,93	0,23	0,15	38,52	0,65	2,75	
			0,1262	0,7552	0,0214	0,0524	0,0273	0,0176	17,80	0,23	0,15	37,81	0,64	2,45	
			0,1285	0,7536	0,0215	0,0516	0,0273	0,0175	17,76	0,23	0,15	37,99	0,64	2,40	
			0,1340	0,7548	0,0215	0,0481	0,0256	0,0160	16,83	0,23	0,14	37,37	0,63	2,24	
			0,1358	0,7549	0,0219	0,0466	0,0251	0,0156	16,58	0,23	0,14	37,26	0,62	2,13	
			0,1391	0,7561	0,0224	0,0443	0,0244	0,0137	15,89	0,23	0,13	36,34	0,56	1,98	
			0,1410	0,7557	0,0224	0,0431	0,0240	0,0138	15,74	0,23	0,13	36,62	0,57	1,93	
			0,1453	0,7559	0,0225	0,0405	0,0231	0,0128	15,13	0,23	0,13	36,27	0,55	1,81	
			0,1466	0,7560	0,0238	0,0388	0,0228	0,0120	14,88	0,23	0,12	35,67	0,53	1,63	
			0,1488	0,7571	0,0237	0,0374	0,0219	0,0111	14,37	0,23	0,12	35,07	0,51	1,58	
			0,1518	0,7570	0,0234	0,0355	0,0213	0,0110	14,03	0,23	0,12	35,38	0,52	1,51	
			0,1527	0,7573	0,0233	0,0347	0,0210	0,0110	13,88	0,23	0,12	35,61	0,52	1,49	
			0,1557	0,7574	0,0230	0,0332	0,0203	0,0102	13,42	0,23	0,12	35,21	0,50	1,44	
			0,1590	0,7576	0,0215	0,0317	0,0202	0,0099	13,02	0,24	0,12	36,08	0,49	1,47	
			0,1617	0,7581	0,0213	0,0301	0,0196	0,0093	12,58	0,24	0,12	35,94	0,47	1,41	
0,1644	0,7577	0,0210	0,0286	0,0196	0,0086	12,29	0,25	0,11	36,28	0,44	1,36				
0,1655	0,7577	0,0213	0,0278	0,0191	0,0085	12,12	0,25	0,11	36,03	0,45	1,30				

Tabela A.20: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5, segunda repetição do ponto central.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
750	75	3,5	0,1190	0,7525	0,0183	0,0594	0,0283	0,0225	19,24	0,22	0,18	39,54	0,80	3,24
			0,1261	0,7526	0,0178	0,0550	0,0273	0,0213	18,42	0,22	0,18	40,00	0,78	3,09
			0,1286	0,7544	0,0191	0,0523	0,0261	0,0196	17,73	0,22	0,17	39,00	0,75	2,74
			0,1320	0,7545	0,0194	0,0498	0,0257	0,0187	17,31	0,23	0,16	39,10	0,73	2,57
			0,1371	0,7558	0,0188	0,0469	0,0245	0,0169	16,42	0,23	0,16	38,63	0,69	2,49
			0,1402	0,7557	0,0193	0,0447	0,0239	0,0162	16,02	0,23	0,16	38,53	0,68	2,32
			0,1440	0,7558	0,0190	0,0430	0,0227	0,0154	15,47	0,23	0,15	38,10	0,68	2,26
			0,1456	0,7567	0,0193	0,0416	0,0221	0,0147	15,09	0,23	0,15	37,60	0,66	2,15
			0,1503	0,7571	0,0191	0,0384	0,0220	0,0132	14,45	0,24	0,14	38,00	0,60	2,01
			0,1524	0,7580	0,0189	0,0370	0,0208	0,0130	14,00	0,23	0,14	37,65	0,63	1,95
			0,1545	0,7585	0,0188	0,0358	0,0210	0,0114	13,61	0,24	0,13	37,24	0,55	1,90
			0,1575	0,7570	0,0189	0,0340	0,0208	0,0118	13,49	0,24	0,14	38,11	0,57	1,80
			0,1581	0,7574	0,0191	0,0337	0,0200	0,0116	13,29	0,24	0,14	37,46	0,58	1,77
			0,1531	0,7704	0,0181	0,0299	0,0183	0,0103	12,00	0,24	0,13	37,28	0,56	1,65
			0,1628	0,7583	0,0184	0,0308	0,0190	0,0106	12,52	0,24	0,13	37,63	0,56	1,68
			0,1633	0,7585	0,0190	0,0295	0,0192	0,0106	12,47	0,24	0,14	38,08	0,55	1,55
			0,1669	0,7586	0,0183	0,0280	0,0185	0,0096	11,92	0,25	0,13	37,83	0,52	1,54
0,1694	0,7664	0,0184	0,0279	0,0179	0,0096	9,67	0,28	0,13	27,87	0,52	1,51			
0,1982	0,7679	0,0141	0,0117	0,0065	0,0015	5,17	0,19	0,04	23,61	0,23	0,83			

Tabela A.21: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5, terceira repetição do ponto central.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆							
750	75	3,5	0,1356	0,7532	0,0146	0,0506	0,0290	0,0171	17,27	0,26	0,15	41,40	0,59	3,48	
			0,1445	0,7557	0,0147	0,0465	0,0254	0,0133	15,48	0,25	0,13	38,70	0,52	3,16	
			0,1463	0,7562	0,0143	0,0454	0,0247	0,0131	15,18	0,25	0,13	38,76	0,53	3,17	
			0,1476	0,7554	0,0145	0,0444	0,0250	0,0131	15,17	0,26	0,13	39,26	0,52	3,07	
			0,1491	0,7566	0,0145	0,0436	0,0246	0,0117	14,71	0,26	0,12	38,46	0,48	3,01	
			0,1492	0,7575	0,0152	0,0436	0,0232	0,0114	14,45	0,25	0,12	37,07	0,49	2,87	
			0,1495	0,7574	0,0155	0,0432	0,0229	0,0115	14,40	0,25	0,12	36,89	0,50	2,78	
			0,1496	0,7577	0,0158	0,0425	0,0230	0,0113	14,36	0,25	0,12	37,07	0,49	2,69	
			0,1507	0,7577	0,0159	0,0418	0,0231	0,0108	14,19	0,25	0,12	36,97	0,47	2,62	
			0,1511	0,7583	0,0165	0,0414	0,0221	0,0107	13,99	0,24	0,12	36,18	0,48	2,51	
			0,1527	0,7586	0,0162	0,0409	0,0217	0,0100	13,70	0,24	0,11	35,71	0,46	2,52	
			0,1533	0,7585	0,0164	0,0403	0,0217	0,0098	13,64	0,25	0,11	35,70	0,45	2,45	
			0,1536	0,7583	0,0164	0,0402	0,0214	0,0101	13,62	0,24	0,11	35,73	0,47	2,44	
			0,1540	0,7594	0,0169	0,0391	0,0210	0,0096	13,36	0,24	0,11	35,33	0,45	2,32	
			0,1548	0,7592	0,0168	0,0391	0,0206	0,0096	13,28	0,24	0,11	35,07	0,47	2,33	
0,1556	0,7594	0,0171	0,0381	0,0207	0,0092	13,14	0,24	0,11	35,14	0,44	2,23				
0,1570	0,7591	0,0170	0,0374	0,0205	0,0090	13,00	0,24	0,11	35,13	0,44	2,21				
0,1569	0,7599	0,0173	0,0375	0,0197	0,0088	12,82	0,24	0,11	34,18	0,44	2,16				
0,1572	0,7596	0,0171	0,0374	0,0198	0,0090	12,85	0,24	0,11	34,51	0,45	2,19				

Tabela A.22: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CO	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
750	75	5,0	0,0975	0,8064	0,0159	0,0382	0,0274	0,0146	14,63	0,29	0,15	43,75	0,53	2,41	
			0,1079	0,8082	0,0128	0,0339	0,0246	0,0126	13,03	0,29	0,15	44,30	0,51	2,64	
			0,1115	0,8068	0,0123	0,0329	0,0243	0,0122	12,78	0,30	0,15	44,69	0,50	2,69	
			0,1124	0,8076	0,0126	0,0323	0,0236	0,0115	12,46	0,29	0,14	43,81	0,49	2,57	
			0,1136	0,8083	0,0127	0,0315	0,0231	0,0109	12,18	0,30	0,14	43,46	0,47	2,48	
			0,1160	0,8080	0,0127	0,0304	0,0227	0,0102	11,87	0,30	0,13	43,31	0,45	2,39	
			0,1166	0,8094	0,0128	0,0297	0,0220	0,0096	11,54	0,30	0,13	42,64	0,43	2,32	
			0,1177	0,8085	0,0128	0,0295	0,0217	0,0098	11,53	0,29	0,13	42,69	0,45	2,30	
			0,1201	0,8098	0,0127	0,0278	0,0207	0,0089	10,96	0,30	0,13	42,20	0,43	2,18	
			0,1202	0,8088	0,0129	0,0282	0,0207	0,0092	11,09	0,29	0,13	42,15	0,45	2,19	
			0,1214	0,8098	0,0128	0,0273	0,0199	0,0087	10,74	0,29	0,13	41,64	0,44	2,13	
			0,1228	0,8099	0,0126	0,0270	0,0197	0,0079	10,49	0,29	0,12	41,06	0,40	2,14	
			0,1233	0,8099	0,0128	0,0265	0,0196	0,0079	10,42	0,29	0,12	41,12	0,40	2,06	
			0,1235	0,8102	0,0127	0,0259	0,0197	0,0080	10,41	0,30	0,12	41,83	0,41	2,03	
			0,1250	0,8101	0,0126	0,0256	0,0190	0,0076	10,14	0,29	0,12	40,99	0,40	2,03	
			0,1258	0,8109	0,0129	0,0249	0,0184	0,0070	9,85	0,29	0,11	40,12	0,38	1,93	
			0,1257	0,8108	0,0128	0,0251	0,0183	0,0073	9,89	0,29	0,11	40,30	0,40	1,97	
0,1263	0,8113	0,0126	0,0249	0,0180	0,0070	9,73	0,29	0,11	40,00	0,39	1,98				
0,1271	0,8110	0,0131	0,0240	0,0178	0,0070	9,65	0,29	0,11	39,99	0,39	1,83				

Tabela A.23: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
750	100	2,0	0,1378	0,6256	0,0333	0,1308	0,0270	0,0456	33,08	0,11	0,19	30,67	1,69	3,93
			0,2086	0,6319	0,0310	0,0809	0,0205	0,0270	24,68	0,13	0,17	29,80	1,32	2,61
			0,2252	0,6347	0,0303	0,0698	0,0188	0,0212	22,10	0,13	0,15	28,54	1,13	2,30
			0,2352	0,6371	0,0294	0,0616	0,0176	0,0192	20,51	0,14	0,15	28,77	1,09	2,10
			0,2350	0,6377	0,0306	0,0605	0,0172	0,0190	20,41	0,13	0,15	28,45	1,11	1,98
			0,2431	0,6397	0,0299	0,0543	0,0162	0,0167	19,00	0,14	0,14	28,10	1,03	1,82
			0,2438	0,6393	0,0304	0,0533	0,0165	0,0167	19,01	0,14	0,14	28,42	1,01	1,76
			0,2472	0,6401	0,0300	0,0506	0,0161	0,0160	18,44	0,14	0,14	28,47	1,00	1,69
			0,2479	0,6401	0,0306	0,0496	0,0157	0,0161	18,36	0,14	0,14	28,44	1,03	1,62
			0,2519	0,6408	0,0301	0,0466	0,0156	0,0151	17,72	0,15	0,14	28,60	0,97	1,55
			0,2573	0,6418	0,0293	0,0426	0,0152	0,0139	16,85	0,15	0,14	28,82	0,92	1,45
			0,2567	0,6418	0,0298	0,0425	0,0150	0,0143	16,94	0,15	0,14	28,85	0,95	1,43
			0,2573	0,6415	0,0298	0,0415	0,0155	0,0143	16,96	0,15	0,14	29,47	0,92	1,39
			0,2636	0,6436	0,0285	0,0376	0,0145	0,0122	15,65	0,16	0,13	28,78	0,84	1,32
			0,2680	0,6444	0,0277	0,0350	0,0138	0,0112	14,88	0,16	0,13	28,51	0,81	1,27
			0,2664	0,6439	0,0283	0,0355	0,0143	0,0115	15,21	0,16	0,13	28,80	0,81	1,25
0,2720	0,6454	0,0269	0,0319	0,0136	0,0103	14,16	0,16	0,12	28,85	0,76	1,19			
0,2733	0,6446	0,0267	0,0314	0,0136	0,0104	14,12	0,17	0,13	29,23	0,77	1,18			
0,2727	0,6445	0,0275	0,0312	0,0138	0,0104	14,23	0,17	0,13	29,13	0,75	1,13			

Tabela A.24: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR				X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO		
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
750	100	3,5	0,0890	0,7668	0,0151	0,0678	0,0338	0,0275	0,23	0,19	42,53	0,81	4,50	
			0,1087	0,7633	0,0137	0,0576	0,0325	0,0242	19,48	0,25	0,19	44,27	0,75	4,19
			0,1120	0,7639	0,0149	0,0552	0,0315	0,0226	18,92	0,25	0,18	43,55	0,72	3,69
			0,1153	0,7648	0,0159	0,0530	0,0301	0,0209	18,28	0,25	0,17	42,56	0,70	3,33
			0,1188	0,7648	0,0166	0,0506	0,0294	0,0199	17,81	0,25	0,17	42,31	0,68	3,04
			0,1223	0,7657	0,0169	0,0485	0,0284	0,0182	17,17	0,25	0,16	41,64	0,64	2,88
			0,1236	0,7658	0,0177	0,0471	0,0278	0,0180	16,96	0,25	0,16	41,41	0,65	2,66
			0,1261	0,7663	0,0179	0,0458	0,0264	0,0175	16,50	0,25	0,16	40,81	0,66	2,57
			0,1287	0,7667	0,0179	0,0435	0,0266	0,0166	16,16	0,25	0,16	41,26	0,62	2,43
			0,1311	0,7661	0,0181	0,0425	0,0262	0,0160	15,91	0,26	0,16	41,03	0,61	2,35
			0,1321	0,7672	0,0186	0,0415	0,0255	0,0152	15,57	0,25	0,15	40,40	0,59	2,23
			0,1338	0,7667	0,0187	0,0400	0,0255	0,0153	15,47	0,26	0,15	41,05	0,60	2,14
			0,1356	0,7676	0,0186	0,0390	0,0245	0,0147	15,05	0,25	0,15	40,50	0,60	2,10
			0,1369	0,7678	0,0185	0,0379	0,0246	0,0143	14,88	0,26	0,15	40,80	0,58	2,04
			0,1392	0,7679	0,0186	0,0369	0,0240	0,0134	14,51	0,26	0,14	40,28	0,56	1,99
0,1408	0,7679	0,0185	0,0358	0,0237	0,0133	14,31	0,26	0,15	40,58	0,56	1,94			
0,1416	0,7680	0,0185	0,0350	0,0237	0,0132	14,22	0,26	0,15	40,81	0,56	1,89			
0,1432	0,7683	0,0186	0,0342	0,0232	0,0126	13,93	0,26	0,14	40,43	0,54	1,84			
0,1447	0,7684	0,0185	0,0333	0,0229	0,0123	13,70	0,26	0,14	40,42	0,54	1,80			

Tabela A.25: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 750°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
750	100	5,0	0,0907	0,8137	0,0119	0,0381	0,0277	0,0179	14,78	0,29	0,19	47,63	0,64	3,20
			0,0982	0,8145	0,0115	0,0342	0,0260	0,0156	13,66	0,30	0,18	47,65	0,60	2,96
			0,1028	0,8141	0,0111	0,0324	0,0251	0,0145	13,10	0,30	0,17	47,65	0,58	2,92
			0,1051	0,8156	0,0113	0,0311	0,0236	0,0133	12,47	0,30	0,17	46,54	0,56	2,76
			0,1053	0,8163	0,0118	0,0306	0,0230	0,0130	12,30	0,29	0,17	46,03	0,57	2,60
			0,1058	0,8157	0,0121	0,0302	0,0236	0,0126	12,34	0,30	0,16	46,20	0,53	2,50
			0,1057	0,8162	0,0122	0,0300	0,0232	0,0126	12,25	0,30	0,16	45,93	0,54	2,45
			0,1063	0,8168	0,0125	0,0297	0,0226	0,0121	12,02	0,29	0,16	45,17	0,54	2,38
			0,1085	0,8173	0,0126	0,0283	0,0219	0,0113	11,61	0,30	0,15	44,84	0,52	2,24
			0,1091	0,8179	0,0124	0,0276	0,0216	0,0114	11,48	0,30	0,16	45,26	0,53	2,22
			0,1088	0,8189	0,0129	0,0275	0,0214	0,0105	11,28	0,30	0,15	44,15	0,49	2,13
			0,1112	0,8189	0,0128	0,0264	0,0203	0,0104	10,94	0,29	0,15	43,81	0,51	2,06
			0,1117	0,8191	0,0127	0,0261	0,0203	0,0100	10,84	0,29	0,15	43,89	0,49	2,06
			0,1126	0,8194	0,0128	0,0256	0,0198	0,0098	10,63	0,29	0,14	43,46	0,49	2,01
			0,1139	0,8193	0,0127	0,0252	0,0195	0,0095	10,48	0,29	0,14	43,42	0,49	1,99
			0,1142	0,8193	0,0127	0,0244	0,0202	0,0092	10,47	0,30	0,14	44,12	0,45	1,92
0,1154	0,8196	0,0130	0,0241	0,0187	0,0091	10,17	0,29	0,14	42,84	0,49	1,85			
0,1160	0,8201	0,0130	0,0233	0,0190	0,0085	10,02	0,30	0,13	43,08	0,45	1,79			
0,1161	0,8197	0,0134	0,0235	0,0187	0,0086	10,05	0,29	0,13	42,56	0,46	1,76			

Tabela A.26: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
800	50	2,0	0,1162	0,6290	0,0440	0,1353	0,0214	0,0541	34,43	0,08	0,21	29,62	2,53	3,07
			0,1594	0,6347	0,0468	0,1005	0,0182	0,0404	29,42	0,09	0,20	28,47	2,22	2,15
			0,1785	0,6361	0,0466	0,0860	0,0170	0,0358	27,25	0,09	0,19	28,49	2,10	1,84
			0,1905	0,6357	0,0472	0,0772	0,0160	0,0334	25,99	0,09	0,19	28,42	2,08	1,64
			0,2000	0,6353	0,0471	0,0702	0,0158	0,0316	25,04	0,10	0,19	28,81	2,00	1,49
			0,2114	0,6356	0,0458	0,0630	0,0152	0,0289	23,67	0,10	0,19	28,85	1,90	1,38
			0,2187	0,6356	0,0456	0,0579	0,0149	0,0273	22,83	0,10	0,19	28,98	1,83	1,27
			0,2274	0,6356	0,0443	0,0523	0,0146	0,0259	21,83	0,11	0,19	29,54	1,78	1,18
			0,2331	0,6365	0,0435	0,0483	0,0142	0,0244	20,98	0,11	0,19	29,57	1,72	1,11
			0,2392	0,6363	0,0428	0,0448	0,0137	0,0232	20,25	0,11	0,19	29,69	1,69	1,04
			0,2471	0,6374	0,0405	0,0399	0,0136	0,0215	19,12	0,12	0,19	30,42	1,58	0,98
			0,2516	0,6380	0,0399	0,0370	0,0135	0,0201	18,41	0,12	0,18	30,36	1,49	0,93
			0,2553	0,6393	0,0391	0,0338	0,0133	0,0192	17,75	0,13	0,18	30,83	1,45	0,87
			0,2590	0,6399	0,0380	0,0313	0,0129	0,0187	17,18	0,13	0,19	31,35	1,45	0,82
			0,2641	0,6404	0,0365	0,0288	0,0129	0,0173	16,41	0,14	0,18	31,63	1,34	0,79
			0,2651	0,6411	0,0365	0,0274	0,0128	0,0170	16,16	0,14	0,18	31,82	1,33	0,75
0,2689	0,6424	0,0352	0,0254	0,0125	0,0157	15,39	0,14	0,18	31,71	1,26	0,72			
0,2703	0,6424	0,0352	0,0242	0,0124	0,0155	15,21	0,14	0,18	32,04	1,25	0,69			
0,2724	0,6450	0,0338	0,0218	0,0122	0,0148	14,53	0,15	0,18	32,72	1,21	0,65			

Tabela A.27: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
800	50	3,5	0,1135	0,7158	0,0184	0,0827	0,0253	0,0443	25,14	0,15	0,26	40,80	1,75	4,50
			0,0893	0,7652	0,0238	0,0647	0,0215	0,0356	20,94	0,15	0,24	39,21	1,66	2,72
			0,1054	0,7614	0,0236	0,0572	0,0200	0,0324	19,60	0,15	0,24	39,37	1,62	2,42
			0,1232	0,7647	0,0224	0,0459	0,0179	0,0259	16,94	0,16	0,23	39,06	1,45	2,05
			0,1390	0,7624	0,0224	0,0377	0,0169	0,0216	15,24	0,17	0,22	39,04	1,28	1,68
			0,1522	0,7748	0,0209	0,0263	0,0102	0,0156	11,30	0,14	0,21	35,29	1,53	1,26
			0,1625	0,7648	0,0191	0,0233	0,0139	0,0165	11,87	0,19	0,23	41,71	1,19	1,22
			0,1676	0,7641	0,0193	0,0195	0,0157	0,0137	11,33	0,23	0,20	43,08	0,87	1,01
			0,1747	0,7628	0,0181	0,0183	0,0132	0,0129	10,41	0,21	0,21	41,66	0,98	1,01
			0,1775	0,7634	0,0177	0,0140	0,0146	0,0129	10,17	0,25	0,22	46,42	0,88	0,79
			0,1797	0,7638	0,0174	0,0128	0,0137	0,0126	9,78	0,24	0,22	46,54	0,92	0,74
			0,1844	0,7635	0,0168	0,0117	0,0137	0,0099	9,01	0,26	0,19	45,25	0,72	0,70
			0,1857	0,7668	0,0167	0,0107	0,0106	0,0096	8,12	0,22	0,20	42,40	0,91	0,64
			0,1885	0,7664	0,0157	0,0097	0,0117	0,0079	7,78	0,26	0,18	43,59	0,67	0,62
			0,1918	0,7655	0,0150	0,0087	0,0119	0,0071	7,45	0,28	0,17	44,39	0,60	0,58
0,1919	0,7648	0,0153	0,0084	0,0115	0,0082	7,62	0,26	0,19	45,48	0,72	0,55			
0,1926	0,7649	0,0149	0,0085	0,0110	0,0080	7,43	0,26	0,19	44,73	0,72	0,57			
0,1937	0,7660	0,0148	0,0088	0,0098	0,0069	6,94	0,24	0,17	41,51	0,70	0,59			

Tabela A.28: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 50 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR					X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE		SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
800	50	5,0	0,0994	0,7591	0,0202	0,0540	0,0311	0,0363	21,58	0,22	0,26	47,60	1,17	2,67
			0,0681	0,8108	0,0138	0,0476	0,0294	0,0305	18,25	0,24	0,25	49,38	1,04	3,45
			0,0743	0,8119	0,0142	0,0431	0,0276	0,0289	17,35	0,24	0,25	49,71	1,05	3,04
			0,0790	0,8119	0,0140	0,0419	0,0271	0,0262	16,66	0,25	0,24	48,79	0,97	2,99
			0,0821	0,8126	0,0140	0,0396	0,0264	0,0253	16,19	0,25	0,24	49,08	0,96	2,82
			0,0845	0,8140	0,0141	0,0377	0,0258	0,0239	15,66	0,25	0,23	48,94	0,92	2,68
			0,0859	0,8122	0,0143	0,0376	0,0260	0,0240	15,75	0,26	0,24	49,05	0,92	2,63
			0,0878	0,8141	0,0142	0,0352	0,0252	0,0236	15,29	0,26	0,24	49,64	0,94	2,47
			0,0912	0,8143	0,0142	0,0342	0,0241	0,0220	14,72	0,26	0,23	48,82	0,91	2,41
			0,0929	0,8148	0,0140	0,0331	0,0235	0,0216	14,43	0,25	0,23	48,88	0,92	2,36
			0,0948	0,8153	0,0141	0,0325	0,0231	0,0202	14,04	0,26	0,23	48,18	0,88	2,30
			0,0980	0,8155	0,0139	0,0305	0,0231	0,0190	13,62	0,27	0,22	48,64	0,82	2,19
			0,1007	0,8148	0,0137	0,0292	0,0226	0,0190	13,40	0,27	0,22	49,22	0,84	2,12
			0,1028	0,8156	0,0138	0,0281	0,0218	0,0179	12,95	0,27	0,22	48,63	0,82	2,03
			0,1038	0,8155	0,0139	0,0274	0,0220	0,0175	12,85	0,27	0,22	48,91	0,80	1,97
			0,1073	0,8160	0,0134	0,0255	0,0215	0,0162	12,30	0,28	0,21	49,24	0,75	1,90
			0,1103	0,8162	0,0133	0,0241	0,0203	0,0159	11,85	0,28	0,22	49,23	0,79	1,82
0,1122	0,8162	0,0131	0,0227	0,0201	0,0157	11,64	0,28	0,22	50,04	0,78	1,73			
0,1146	0,8169	0,0129	0,0212	0,0203	0,0141	11,19	0,30	0,21	50,18	0,69	1,64			
0,1193	0,8164	0,0125	0,0200	0,0187	0,0132	10,55	0,29	0,21	49,60	0,71	1,60			
0,1207	0,8165	0,0124	0,0190	0,0190	0,0125	10,35	0,30	0,20	50,09	0,66	1,53			

Tabela A.29: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆			
			CH ₄	CH ₄	CO	CO	CO ₂	CO ₂							
800	75	2,0	0,0767	0,6261	0,0392	0,1735	0,0250	0,0595	37,88	0,08	0,20	28,43	2,38	4,43	
			0,1302	0,6227	0,0558	0,1234	0,0192	0,0486	33,59	0,08	0,20	27,47	2,53	2,21	
			0,1806	0,6244	0,0580	0,0820	0,0170	0,0380	28,59	0,09	0,19	28,20	2,24	1,41	
			0,2035	0,6252	0,0577	0,0638	0,0153	0,0345	26,12	0,09	0,20	29,07	2,25	1,11	
			0,2248	0,6262	0,0541	0,0501	0,0150	0,0298	23,63	0,10	0,20	30,04	1,99	0,93	
			0,2378	0,6293	0,0515	0,0396	0,0150	0,0267	21,72	0,11	0,20	31,38	1,78	0,77	
			0,2507	0,6304	0,0482	0,0335	0,0143	0,0229	19,85	0,12	0,19	31,30	1,61	0,69	
			0,2577	0,6323	0,0456	0,0293	0,0135	0,0215	18,65	0,12	0,20	31,84	1,58	0,64	
			0,2620	0,6332	0,0438	0,0270	0,0137	0,0202	17,96	0,13	0,19	32,32	1,47	0,62	
			0,2665	0,6343	0,0422	0,0249	0,0131	0,0190	17,14	0,13	0,19	32,33	1,45	0,59	
			0,2701	0,6362	0,0406	0,0227	0,0131	0,0174	16,32	0,14	0,19	32,49	1,33	0,56	
			0,2729	0,6367	0,0394	0,0215	0,0125	0,0169	15,84	0,14	0,19	32,63	1,35	0,55	
			0,2728	0,6363	0,0401	0,0213	0,0125	0,0170	15,91	0,14	0,19	32,45	1,36	0,53	
			0,2762	0,6379	0,0379	0,0200	0,0126	0,0155	15,16	0,15	0,18	32,68	1,23	0,53	
			0,2764	0,6375	0,0381	0,0195	0,0124	0,0161	15,23	0,14	0,19	33,11	1,30	0,51	
			0,2777	0,6378	0,0371	0,0190	0,0125	0,0158	15,03	0,15	0,19	33,53	1,27	0,51	
0,2803	0,6392	0,0356	0,0182	0,0122	0,0146	14,37	0,15	0,18	33,19	1,20	0,51				
0,2810	0,6399	0,0350	0,0180	0,0121	0,0140	14,12	0,15	0,18	32,95	1,15	0,51				
0,2819	0,6396	0,0347	0,0175	0,0122	0,0141	14,08	0,16	0,18	33,51	1,16	0,50				

Tabela A.30: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄							
800	75	3,5	0,3158	0,5598	0,0270	0,0480	0,0197	0,0297	23,70	0,16	0,24	39,77	1,51	1,78	
			0,1148	0,7527	0,0171	0,0590	0,0247	0,0318	20,07	0,19	0,24	42,60	1,29	3,45	
			0,1255	0,7545	0,0169	0,0528	0,0227	0,0274	18,40	0,19	0,23	41,82	1,21	3,12	
			0,1299	0,7563	0,0172	0,0494	0,0212	0,0259	17,54	0,19	0,23	41,46	1,22	2,87	
			0,1360	0,7564	0,0171	0,0464	0,0203	0,0238	16,71	0,19	0,22	40,95	1,17	2,71	
			0,1401	0,7570	0,0164	0,0437	0,0200	0,0228	16,14	0,19	0,22	41,60	1,14	2,67	
			0,1437	0,7571	0,0167	0,0412	0,0198	0,0216	15,68	0,20	0,22	41,76	1,09	2,47	
			0,1454	0,7569	0,0169	0,0393	0,0197	0,0217	15,52	0,20	0,22	42,44	1,10	2,33	
			0,1483	0,7584	0,0168	0,0377	0,0181	0,0207	14,83	0,19	0,22	41,59	1,14	2,25	
			0,1514	0,7576	0,0165	0,0358	0,0186	0,0200	14,61	0,20	0,22	42,46	1,08	2,16	
			0,1533	0,7577	0,0169	0,0341	0,0187	0,0193	14,36	0,21	0,22	42,66	1,03	2,02	
			0,1577	0,7580	0,0162	0,0321	0,0177	0,0182	13,69	0,21	0,22	42,67	1,03	1,97	
			0,1589	0,7578	0,0165	0,0310	0,0177	0,0180	13,57	0,21	0,22	42,91	1,02	1,87	
			0,1622	0,7584	0,0162	0,0292	0,0174	0,0167	13,03	0,22	0,21	42,93	0,96	1,80	
			0,1639	0,7581	0,0161	0,0280	0,0171	0,0168	12,86	0,22	0,22	43,41	0,98	1,74	
0,1646	0,7582	0,0162	0,0270	0,0170	0,0171	12,80	0,22	0,22	44,12	1,01	1,67				
0,1663	0,7594	0,0159	0,0257	0,0164	0,0163	12,35	0,22	0,22	44,04	0,99	1,61				
0,1676	0,7589	0,0159	0,0250	0,0166	0,0159	12,26	0,23	0,22	44,29	0,96	1,57				
0,1687	0,7592	0,0158	0,0244	0,0164	0,0154	12,04	0,23	0,21	44,23	0,94	1,54				

Tabela A.31: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 75 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO	
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆				C ₂ H ₄
			CH ₄	CO	CH ₄	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄								
800	75	5,0	0,0319	0,8128	0,0107	0,0663	0,0391	0,0393	22,33	0,25	0,25	0,25	50,42	1,01	6,21	
			0,0490	0,8120	0,0133	0,0564	0,0365	0,0327	20,41	0,26	0,24	0,26	49,84	0,90	4,23	
			0,0564	0,8135	0,0143	0,0527	0,0330	0,0301	19,19	0,25	0,23	0,25	48,50	0,91	3,68	
			0,0615	0,8133	0,0143	0,0497	0,0321	0,0291	18,64	0,26	0,23	0,26	48,84	0,91	3,47	
			0,0650	0,8133	0,0145	0,0481	0,0312	0,0279	18,19	0,26	0,23	0,26	48,54	0,89	3,32	
			0,0678	0,8128	0,0146	0,0462	0,0316	0,0270	17,96	0,26	0,23	0,26	49,06	0,85	3,16	
			0,0715	0,8125	0,0146	0,0449	0,0306	0,0259	17,52	0,26	0,22	0,26	48,66	0,84	3,07	
			0,0740	0,8141	0,0152	0,0421	0,0300	0,0246	16,98	0,27	0,22	0,27	48,79	0,82	2,76	
			0,0775	0,8133	0,0150	0,0404	0,0292	0,0246	16,69	0,27	0,23	0,27	49,24	0,84	2,69	
			0,0798	0,8127	0,0154	0,0391	0,0289	0,0241	16,49	0,27	0,22	0,27	49,29	0,83	2,54	
			0,0832	0,8132	0,0152	0,0374	0,0284	0,0225	15,96	0,27	0,22	0,27	49,14	0,79	2,46	
			0,0868	0,8132	0,0152	0,0354	0,0276	0,0218	15,52	0,28	0,22	0,28	49,39	0,79	2,33	
			0,0910	0,8135	0,0150	0,0331	0,0268	0,0207	14,96	0,28	0,22	0,28	49,69	0,77	2,20	
			0,0939	0,8144	0,0150	0,0313	0,0258	0,0195	14,40	0,28	0,21	0,28	49,42	0,76	2,08	
			0,0977	0,8138	0,0149	0,0296	0,0257	0,0183	13,99	0,29	0,21	0,29	49,61	0,71	1,98	
			0,1028	0,8135	0,0144	0,0270	0,0249	0,0173	13,41	0,30	0,21	0,30	50,48	0,70	1,87	
0,1070	0,8146	0,0145	0,0248	0,0232	0,0159	12,61	0,30	0,20	0,30	49,85	0,69	1,71				
0,1119	0,8147	0,0140	0,0227	0,0225	0,0142	11,91	0,31	0,19	0,31	50,08	0,63	1,62				
0,1153	0,8149	0,0139	0,0208	0,0215	0,0136	11,41	0,31	0,20	0,31	50,25	0,63	1,50				
0,1365	0,8204	0,0118	0,0128	0,0135	0,0050	6,99	0,31	0,12	0,31	42,92	0,37	1,08				

Tabela A.32: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=2.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CH ₄	CO	CO	CO ₂	CO ₂							
800	100	2,0	0,0741	0,6228	0,0251	0,1796	0,0355	0,0629	39,20	0,12	0,21	32,46	1,77	7,15	
			0,1376	0,6247	0,0353	0,1276	0,0272	0,0477	33,35	0,11	0,20	31,49	1,75	3,62	
			0,1627	0,6254	0,0359	0,1081	0,0253	0,0426	30,91	0,12	0,20	32,06	1,68	3,01	
			0,1736	0,6281	0,0362	0,0985	0,0239	0,0397	29,43	0,12	0,20	32,09	1,66	2,72	
			0,1896	0,6280	0,0367	0,0871	0,0227	0,0359	27,73	0,12	0,20	32,13	1,58	2,37	
			0,2005	0,6291	0,0360	0,0791	0,0219	0,0334	26,41	0,13	0,20	32,49	1,52	2,20	
			0,2109	0,6288	0,0355	0,0727	0,0210	0,0311	25,25	0,13	0,19	32,50	1,49	2,05	
			0,2194	0,6304	0,0350	0,0663	0,0202	0,0287	23,99	0,13	0,19	32,54	1,42	1,89	
			0,2261	0,6310	0,0348	0,0617	0,0198	0,0266	23,08	0,14	0,19	32,51	1,35	1,77	
			0,2296	0,6320	0,0347	0,0583	0,0195	0,0258	22,52	0,14	0,19	32,76	1,32	1,68	
			0,2406	0,6335	0,0326	0,0518	0,0184	0,0231	20,90	0,15	0,18	32,96	1,25	1,59	
			0,2428	0,6342	0,0324	0,0498	0,0186	0,0223	20,53	0,15	0,18	33,21	1,20	1,53	
			0,2486	0,6346	0,0319	0,0461	0,0179	0,0209	19,70	0,15	0,18	33,27	1,17	1,45	
			0,2520	0,6348	0,0314	0,0439	0,0178	0,0201	19,22	0,16	0,18	33,49	1,13	1,40	
			0,2578	0,6359	0,0303	0,0404	0,0171	0,0185	18,24	0,16	0,17	33,45	1,08	1,33	
			0,2619	0,6360	0,0295	0,0380	0,0170	0,0175	17,69	0,17	0,17	33,87	1,03	1,29	
			0,2635	0,6364	0,0296	0,0365	0,0165	0,0175	17,40	0,16	0,17	33,95	1,06	1,23	
			0,2661	0,6368	0,0294	0,0349	0,0162	0,0165	16,92	0,17	0,17	33,69	1,02	1,19	
			0,2679	0,6366	0,0293	0,0336	0,0164	0,0162	16,74	0,17	0,17	34,09	0,99	1,15	
			0,2733	0,6375	0,0278	0,0309	0,0155	0,0150	15,80	0,17	0,17	34,23	0,96	1,11	
0,2751	0,6371	0,0282	0,0298	0,0155	0,0143	15,59	0,18	0,16	33,98	0,92	1,05				
0,2776	0,6368	0,0275	0,0288	0,0153	0,0140	15,29	0,18	0,16	34,16	0,91	1,05				

Tabela A.33: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=3,5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			O ₂		CO		CO ₂			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			CH ₄	CO	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆							
800	100	3,5	0,0446	0,7590	0,0140	0,0940	0,0406	0,0477	27,28	0,21	0,24	45,00	1,17	6,72	
			0,0676	0,7611	0,0197	0,0788	0,0356	0,0371	24,27	0,21	0,22	42,43	1,04	3,99	
			0,0759	0,7598	0,0205	0,0741	0,0336	0,0361	23,54	0,20	0,22	42,43	1,08	3,61	
			0,0852	0,7563	0,0217	0,0695	0,0325	0,0347	22,98	0,21	0,22	42,43	1,07	3,20	
			0,0919	0,7546	0,0219	0,0656	0,0326	0,0334	22,53	0,21	0,22	42,99	1,02	2,99	
			0,0947	0,7551	0,0224	0,0634	0,0316	0,0327	22,12	0,21	0,22	42,84	1,03	2,83	
			0,1019	0,7545	0,0220	0,0597	0,0306	0,0312	21,40	0,21	0,22	43,06	1,02	2,71	
			0,1032	0,7556	0,0224	0,0584	0,0303	0,0302	21,07	0,21	0,21	42,82	1,00	2,61	
			0,1056	0,7558	0,0222	0,0562	0,0308	0,0295	20,83	0,22	0,21	43,45	0,96	2,53	
			0,1075	0,7576	0,0219	0,0539	0,0309	0,0281	20,38	0,23	0,21	43,77	0,91	2,46	
			0,1101	0,7588	0,0222	0,0526	0,0284	0,0279	19,81	0,22	0,21	42,95	0,98	2,37	
			0,1127	0,7581	0,0220	0,0511	0,0288	0,0272	19,64	0,22	0,21	43,40	0,94	2,32	
			0,1167	0,7581	0,0218	0,0483	0,0286	0,0265	19,20	0,23	0,21	43,97	0,93	2,22	
			0,1181	0,7577	0,0220	0,0478	0,0288	0,0257	19,09	0,23	0,21	43,87	0,89	2,17	
			0,1223	0,7579	0,0217	0,0453	0,0278	0,0250	18,55	0,23	0,21	44,09	0,90	2,09	
			0,1237	0,7575	0,0218	0,0445	0,0277	0,0247	18,43	0,23	0,21	44,17	0,89	2,04	
0,1266	0,7575	0,0217	0,0424	0,0277	0,0239	18,11	0,24	0,21	44,61	0,86	1,96				
0,1300	0,7574	0,0213	0,0409	0,0271	0,0233	17,71	0,24	0,21	44,75	0,86	1,92				
0,1317	0,7586	0,0214	0,0389	0,0267	0,0227	17,33	0,24	0,21	44,99	0,85	1,82				

Tabela A.34: Resultados das frações molares, de conversão do CH₄, seletividade a etano e eteno, relação molar C₂H₄/C₂H₆ e razão molar CO₂/CO da reação de AOM, na temperatura de 800°C, vazão 100 ml/min e relação CH₄/O₂=5.

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	CH ₄ /O ₂ (mol/mol)	FRAÇÃO MOLAR						X CH ₄ (%)	SELETIVIDADE			SEL. C ₂ (%)	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	CO ₂ /CO
			CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄			
800	100	5,0	0,0406	0,8127	0,0117	0,0588	0,0362	0,0401	21,54	0,25	0,27	51,99	1,11	5,03	
			0,0599	0,8151	0,0134	0,0486	0,0309	0,0321	18,75	0,25	0,26	50,39	1,04	3,62	
			0,0680	0,8151	0,0142	0,0448	0,0291	0,0287	17,64	0,25	0,25	49,44	0,99	3,15	
			0,0759	0,8154	0,0143	0,0405	0,0277	0,0263	16,64	0,25	0,24	49,62	0,95	2,84	
			0,0806	0,8158	0,0143	0,0381	0,0265	0,0247	15,96	0,26	0,24	49,43	0,93	2,66	
			0,0849	0,8162	0,0147	0,0357	0,0255	0,0230	15,31	0,26	0,23	49,10	0,90	2,42	
			0,0890	0,8166	0,0147	0,0335	0,0243	0,0219	14,69	0,26	0,23	48,94	0,90	2,28	
			0,0922	0,8162	0,0146	0,0317	0,0240	0,0213	14,37	0,26	0,23	49,48	0,89	2,18	
			0,0959	0,8159	0,0143	0,0300	0,0237	0,0202	13,93	0,27	0,23	49,80	0,85	2,10	
			0,0985	0,8163	0,0144	0,0286	0,0227	0,0195	13,50	0,27	0,23	49,48	0,86	1,98	
			0,1019	0,8167	0,0140	0,0269	0,0222	0,0183	12,99	0,27	0,22	49,67	0,82	1,92	
			0,1039	0,8165	0,0140	0,0259	0,0219	0,0177	12,73	0,28	0,22	49,81	0,81	1,86	
			0,1061	0,8170	0,0139	0,0246	0,0212	0,0173	12,38	0,28	0,22	50,02	0,81	1,77	
			0,1083	0,8171	0,0136	0,0235	0,0208	0,0167	12,07	0,28	0,22	50,23	0,80	1,72	
0,1102	0,8184	0,0137	0,0222	0,0198	0,0158	11,57	0,28	0,22	49,83	0,80	1,62				

Anexo B

Tabela B.1: Fração molar dos produtos formados e dos reagentes não consumidos calculados pelo modelo empírico.

Temperatura	Vazão	Razão Molar	FRAÇÃO MOLAR					
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
-1	-1	-1	0,2990	0,6661	0,0110	0,0168	0,0077	-0,0017
-1	-1	0	0,2142	0,7440	0,0092	0,0195	0,0117	0,0006
-1	-1	1	0,1294	0,8220	0,0074	0,0221	0,0158	0,0029
-1	0	-1	0,2853	0,6624	0,0120	0,0270	0,0111	0,0024
-1	0	0	0,2059	0,7432	0,0103	0,0235	0,0138	0,0026
-1	0	1	0,1266	0,8240	0,0086	0,0199	0,0165	0,0028
-1	1	-1	0,2716	0,6588	0,0131	0,0372	0,0146	0,0065
-1	1	0	0,1977	0,7424	0,0114	0,0275	0,0159	0,0046
-1	1	1	0,1238	0,8261	0,0098	0,0178	0,0172	0,0028
0	-1	-1	0,2312	0,6556	0,0268	0,0597	0,0130	0,0192
0	-1	0	0,1670	0,7394	0,0189	0,0462	0,0181	0,0177
0	-1	1	0,1027	0,8231	0,0110	0,0327	0,0231	0,0162
0	0	-1	0,2128	0,6515	0,0259	0,0724	0,0176	0,0239
0	0	0	0,1540	0,7381	0,0181	0,0528	0,0213	0,0203
0	0	1	0,0952	0,8247	0,0103	0,0331	0,0250	0,0168
0	1	-1	0,1944	0,6473	0,0251	0,0851	0,0223	0,0286
0	1	0	0,1411	0,7368	0,0174	0,0593	0,0246	0,0230
0	1	1	0,0877	0,8263	0,0096	0,0335	0,0269	0,0174
1	-1	-1	0,1635	0,6452	0,0426	0,1025	0,0183	0,0401
1	-1	0	0,1198	0,7348	0,0286	0,0729	0,0244	0,0348
1	-1	1	0,0761	0,8243	0,0146	0,0434	0,0305	0,0296
1	0	-1	0,1403	0,6405	0,0399	0,1178	0,0241	0,0454
1	0	0	0,1021	0,7330	0,0259	0,0820	0,0288	0,0381
1	0	1	0,0639	0,8254	0,0120	0,0463	0,0335	0,0308
1	1	-1	0,1172	0,6358	0,0371	0,1330	0,0299	0,0507
1	1	0	0,0844	0,7312	0,0233	0,0912	0,0332	0,0413
1	1	1	0,0517	0,8265	0,0094	0,0493	0,0365	0,0320

Tabela B.2: Fração molar dos produtos formados e dos reagentes não consumidos calculados pelos resultados experimentais.

Temperatura	Vazão	Razão Molar	FRAÇÃO MOLAR					
			O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
-1	-1	-1	0,3069	0,6563	0,0104	0,0186	0,0061	0,0017
-1	-1	0	0,1935	0,7637	0,0101	0,0204	0,0099	0,0024
-1	-1	1	0,1381	0,8195	0,0067	0,0174	0,0145	0,0038
-1	0	-1	0,2944	0,6510	0,0155	0,0275	0,0087	0,0028
-1	0	0	0,1943	0,7629	0,0079	0,0199	0,0125	0,0026
-1	0	1	0,1512	0,7998	0,0095	0,0208	0,0149	0,0037
-1	1	-1	0,2906	0,6472	0,0127	0,0323	0,0125	0,0048
-1	1	0	0,1852	0,7682	0,0078	0,0201	0,0150	0,0037
-1	1	1	0,1290	0,8211	0,0097	0,0206	0,0159	0,0037
0	-1	-1	0,2450	0,6466	0,0225	0,0568	0,0158	0,0133
0	-1	0	0,1605	0,7571	0,0133	0,0380	0,0205	0,0107
0	-1	1	0,0905	0,8174	0,0131	0,0367	0,0263	0,0160
0	0	-1	0,2349	0,6402	0,0223	0,0646	0,0185	0,0195
0	0	0	0,1261	0,7526	0,0178	0,0550	0,0273	0,0213
0	0	1	0,1079	0,8082	0,0128	0,0339	0,0246	0,0126
0	1	-1	0,2086	0,6319	0,0310	0,0809	0,0205	0,0270
0	1	0	0,1087	0,7633	0,0137	0,0576	0,0325	0,0242
0	1	1	0,0982	0,8145	0,0115	0,0342	0,0260	0,0156
1	-1	-1	0,1594	0,6347	0,0468	0,1005	0,0182	0,0404
1	-1	0	0,0893	0,7652	0,0238	0,0647	0,0215	0,0356
1	-1	1	0,0681	0,8108	0,0138	0,0476	0,0294	0,0305
1	0	-1	0,1302	0,6227	0,0558	0,1234	0,0192	0,0486
1	0	0	0,1148	0,7527	0,0171	0,0590	0,0247	0,0318
1	0	1	0,0490	0,8120	0,0133	0,0564	0,0365	0,0327
1	1	-1	0,1376	0,6247	0,0353	0,1276	0,0272	0,0477
1	1	0	0,0676	0,7611	0,0197	0,0788	0,0356	0,0371
1	1	1	0,0599	0,8151	0,0134	0,0486	0,0309	0,0321