

ESTUDO DA DESIDROAROMATIZAÇÃO DE METANO SOBRE
CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM HZSM-5

Christian Alejandro Queipo

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

Aprovada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. José Luiz Fontes Monteiro, D.Sc.

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

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.

Prof. Miguel Ángel Laborde, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2008

QUEIPO, CHRISTIAN ALEJANDRO

Estudo da desidroaromatização de metano
sobre catalisadores de molibdênio suportados
em HZSM-5 [Rio de Janeiro] 2008

IX, 193 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2008)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Desidroaromatização de Metano
2. Zeólitas
3. Desativação por Coque

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Todo pasa y todo queda,
pero lo nuestro es pasar,
pasar haciendo caminos,
caminos sobre la mar.*

*Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.*

Cantares (Antonio Machado)

*A Bianca e Elvira,
duas luzes no meu
caminho...*

AGRADECIMENTOS

Aos colegas do NUCAT, em particular Antônio Roberto e Ayr, pela colaboração prestada na parte experimental.

Aos meus orientadores, Profs. José Carlos e José Luiz, por saberem respeitar meus ritmos.

Aos meus *gurus* intelectuais, Carlos Cebeiro e Victorio Andreoli, por terem me ensinado o prazer por aprender.

A minha esposa, pela paciência nos dias (e noites) difíceis.

A minha família (Mamá, Papá, Oma, Herman e Jacky), lá longe e com saudade...

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

ESTUDO DA DESIDROAROMATIZAÇÃO DE METANO SOBRE
CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM HZSM-5

Christian Alejandro Queipo

Maio/2008

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

José Luiz Fontes Monteiro

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho são pesquisados diferentes aspectos da reação de desidroaromatização de CH_4 , incluindo-se o pré-tratamento e avaliação do catalisador e a desativação por deposição de coque. Foram utilizados catalisadores contendo de 1,4 a 3,7 % Mo/ZSM-5; a caracterização dessas amostras concordou com dados já publicados. Em relação à ativação do catalisador, foram variadas a temperatura, tempo espacial e $\text{H}_2:\text{CH}_4$ da alimentação, com o objetivo de avaliar a extensão da carburação do Mo; a partir destas observações, foi proposto um protocolo de pré-tratamento isotérmico. Posteriormente, a desidroaromatização de CH_4 foi analisada nos catalisadores pré-tratados, variando-se a temperatura (890 – 1010 K), tempo espacial e composição da alimentação (H_2 ou Ar em CH_4). Um mecanismo de dois ciclos catalíticos pareceu compatível com os dados: o CH_4 dimeriza em C_2H_4 sobre os sítios de carbeto de Mo, enquanto que o C_2H_4 depois oligomerizado e aromatizado sobre os sítios ácidos de Brønsted na superfície do suporte. Finalmente, são tratados os efeitos da temperatura, tempo espacial e $\text{H}_2:\text{CH}_4$ sobre a taxa de desativação e os perfis axiais de coque ao longo do reator. O H_2 , gerado in situ pela própria reação ou co-alimentado com CH_4 , ameniza a deposição de coque e prolonga o tempo de campanha.

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

STUDY OF METHANE DEHYDROAROMATIZATION OVER HZSM-5 -
SUPPORTED MOLYBDENUM CATALYSTS

Christian Alejandro Queipo

May/2008

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

José Luiz Fontes Monteiro

Department: Chemical Engineering

In this work, several aspects of the dehydroaromatization of CH₄, including catalyst pretreatment, evaluation and deactivation by coke deposition, were investigated. Catalyst containing between 1.4 and 3.7 % Mo/HZSM-5 were used; characterization of these samples agreed with those data already published. Concerning to catalyst activation, variations of temperature, space time and H₂:CH₄ in feed were applied in order to evaluate the extent of Mo carburation; an isothermal pre-treatment protocol resulted from these observations. Then, methane dehydroaromatization was analyzed on pretreated catalyst, varying temperature (890 – 1010 K), space time and feed composition (H₂ or Ar in CH₄). A two-cycle catalytic scheme seemed compatible with data: methane is dimerized to C₂H₄ over Mo carbide sites, whereas C₂H₄ is then oligomerized and aromatized over Brönsted acid site on the support surface. Finally, the effects of temperature, space time and H₂:CH₄ on deactivation rates and coke axial profiles along the reactor were accounted for. It appears that H₂, generated in situ by the same reaction or co-fed with CH₄, alleviates coke deposition and prolongs catalyst campaign.

Sumário

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
I.1. RESTRIÇÕES TERMODINÂMICAS DO SISTEMA CH ₄ – C ₂ 'S – AROMÁTICOS	5
I.1.1. <i>Decomposição do CH₄</i>	5
I.1.2. <i>Desidroaromatização do CH₄</i>	7
I.2. ASPECTOS TECNOLÓGICOS DA AROMATIZAÇÃO DE CH ₄	16
I.3. OBJETIVOS DA TESE	21
CAPÍTULO II: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	22
II.1. SUPORTES ZEOLÍTICOS COMUMENTE UTILIZADOS NA DESIDROAROMATIZAÇÃO DE CH ₄	22
II.2. SELEÇÃO DA FASE METÁLICA	25
II.2.1. <i>Técnicas de Incorporação do Mo ao Suporte</i>	26
II.2.2. <i>Interação Mo – Suporte</i>	27
II.3. MÉTODOS E MATERIAIS	30
II.3.1. <i>Síntese do Catalisador</i>	30
II.3.2. <i>Caracterização do Catalisador</i>	30
II.4. RESULTADOS OBTIDOS	33
II.5. CONCLUSÕES	41
CAPÍTULO III: PRÉ-TRATAMENTO DO CATALISADOR E FORMAÇÃO DA FASE ATIVA	42
III.1. METODOLOGIA	44
III.1.1. <i>Materiais</i>	44
III.1.2. <i>Unidade Multipropósito</i>	45
III.1.3. <i>Carburação a Temperatura Programada (TPC)</i>	45
III.1.4. <i>Oxidação a Temperatura Programada (TPO)</i>	46
III.1.5. <i>Carburação Isotérmica</i>	47
III.2. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	48
III.2.1. <i>Carburação a Temperatura Programada (TPC)</i>	48
III.2.2. <i>Carburação Isotérmica</i>	50
III.2.3. <i>Efeito do Teor de Mo no Catalisador</i>	58
III.2.4. <i>Teor de Coque no Catalisador após a Carburação</i>	61
III.3. CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO IV: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A ATIVIDADE E SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DE CH₄	63
IV.1.1. <i>Desidroaromatização de CH₄</i>	64
IV.1.2. <i>Aromatização de C₂H₆ e C₂H₄</i>	76
IV.2. METODOLOGIA	85
IV.2.1. <i>Materiais</i>	85

IV.2.2.	<i>Pré-tratamento do Catalisador</i>	86
IV.2.3.	<i>Equipamento: Unidade de Desidroaromatização de CH₄</i>	86
IV.2.4.	<i>Técnicas Analíticas</i>	88
IV.2.5.	<i>Calibração dos Instrumentos</i>	90
IV.2.6.	<i>Testes Catalíticos</i>	91
IV.2.7.	<i>Cálculos de Conversão de CH₄, Rendimento e Seletividade de Produtos</i>	93
IV.3.	RESULTADOS OBTIDOS	98
IV.3.1.	<i>Fluidodinâmica do Reator</i>	98
IV.3.2.	<i>Resistência à Transferência de Massa e Calor na Interfase Gás – Sólido</i>	102
IV.3.3.	<i>Resistência à Transferência de Massa e Calor Intraparticular</i>	103
IV.3.4.	<i>Efeito da Temperatura e do Tempo Espacial</i>	104
IV.3.5.	<i>Efeito da Fração Molar de H₂ na Carga</i>	111
IV.3.6.	<i>Efeito da Fração Molar de CH₄ na Carga</i>	120
IV.4.	CONCLUSÕES E PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO.....	125
IV.4.1.	<i>Dimerização do CH₄</i>	130
IV.4.2.	<i>Oligomerização, Ciclização e Aromatização do C₂H₄</i>	130
CAPÍTULO V: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE MO/HZSM-5		133
V.1.1.	<i>Desativação por Desidroxilação do Suporte</i>	133
V.1.2.	<i>Desativação por Volatilização de Mo</i>	133
V.1.3.	<i>Desativação por Deposição de Coque</i>	135
V.2.	METODOLOGIA	141
V.2.1.	<i>Materiais</i>	141
V.2.2.	<i>Equipamento</i>	142
V.2.3.	<i>Técnicas Analíticas</i>	142
V.2.4.	<i>Calibração do Detector FID</i>	142
V.2.5.	<i>Testes Catalíticos</i>	144
V.3.	RESULTADOS OBTIDOS	144
V.3.1.	<i>Efeito da Temperatura de Reação</i>	144
V.3.2.	<i>Efeito do Tempo Espacial</i>	150
V.3.3.	<i>Efeito da Relação H₂:CH₄ da Carga</i>	155
V.3.4.	<i>Distribuição do Coque no Leito Catalítico</i>	158
V.4.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	162
CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES E SUGESTÕES		165
VI.1.	CONCLUSÕES GERAIS DA TESE.....	165
VI.1.1.	<i>Pré-tratamento do Catalisador</i>	165
VI.1.2.	<i>Efeito das Variáveis de Processo sobre a Atividade e Seletividade do Catalisador de Mo/HZSM-5</i>	166

VI.1.3. *Efeito das Variáveis de Processo sobre a Estabilidade do Catalisador de Mo/HZSM-5*
168

VI.2. PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTOS FUTUROS 169

Capítulo I: INTRODUÇÃO

O petróleo é, hoje em dia, a fonte de energia sobre a qual se baseia uma parte substancial da economia global. Os produtos derivados do seu refino movem máquinas, geram energia, produzem alimentos e colaboram no desenvolvimento de tecnologias.

Não obstante, o petróleo é um recurso finito e não-renovável. Em escala mundial, já se observa um desequilíbrio entre a demanda, sempre crescente e potencializada pelo consumo das economias emergentes, e uma oferta estagnada. Diante deste cenário de escassez, transitória por questões geopolíticas ou permanente pelo próprio esgotamento do recurso, torna-se imperativo contar com alternativas tecnológicas que permitam uma transição mais suave para uma economia material e energeticamente sustentável.

Além de combustíveis e lubrificantes, do petróleo obtêm-se as matérias-primas que alimentam a indústria petroquímica. Tão importante é esta indústria para o desenvolvimento nacional que a Petrobrás projetou, no Estado do Rio de Janeiro, um complexo petroquímico (COMPERJ) que servirá para abastecer as indústrias de segunda geração da sua área de influência.

Entre os insumos petroquímicos primários básicos encontra-se o benzeno. A partir dele são obtidos outros petroquímicos secundários, como por exemplo: etilbenzeno, nitrobenzeno, cumeno, ciclohexano e outros derivados destes (fenol, bisfenol A, ácido adípico, etc). Esses compostos, por sua vez, são destinados a satisfazer as necessidades das indústrias de transformação, tais como as de polímeros, fibras sintéticas, elastômeros, adesivos e surfactantes (Tabela I-1).

O benzeno é produzido por reforma catalítica a partir de nafta petroquímica ou de líquidos de gás natural. Os aromáticos são separados do reformado por extração com solvente e posteriormente fracionados em benzeno, tolueno, xilenos, etc. Este processo gera uma quantidade de tolueno que excede à sua demanda; por isto, o tolueno é por sua vez hidrodessalquilado,

fornecendo mais benzeno. Praticamente, a totalidade do benzeno é fabricada mediante a combinação destes processos (Tabela I-2).

Tabela I-1. Produtos petroquímicos de segunda geração derivados do benzeno (WITTCOFF et al., 2004)

Produto	Participação no Consumo	
	USA	Europa Ocidental
Etilbenzeno	47 %	50 %
Cumeno	27 %	22 %
Ciclohexano	13 %	12 %
Nitrobenzeno	8 %	11 %
Alquilbenzenos	2 %	3 %
Clorobenzenos	1 %	1 %

Na escala de consumo atual, apenas o carvão e o gás natural poderão vir a substituir o petróleo como fontes de matérias-primas para a indústria petroquímica no curto prazo. Diferentemente do petróleo, cujas moléculas são reduzidas a fragmentos menores para torná-las úteis, no caso do gás natural o processo ocorre no sentido contrário. Formado basicamente por hidrocarbonetos leves (Tabela I-3), o gás natural é submetido a diferentes processos de reforma (com H_2O , O_2 ou CO_2) para produção de gás de síntese ($CO + H_2$), a partir do qual são manufacturados o CH_3OH , álcoois superiores e diesel, mediante a rota de Fischer-Tropsch (MATAR e HATCH, 2001). Todavia, estes processos não geram hidrocarbonetos aromáticos.

O objetivo de transformar seletivamente o CH_4 em aromáticos, particularmente em benzeno, em atmosfera não-oxidativa, foi finalmente atingido com a aplicação de catalisadores de metais de transição suportados em zeólitas ácidas (WANG et al., 1993). Desde então, esta reação ganhou a atenção

crescente de grupos de pesquisa em diferentes partes do mundo, gerando um importante acervo de informações sobre as propriedades dos catalisadores de Mo/HZSM-5 e outros suportes zeolíticos.

O interesse surge do potencial econômico que acompanha a valorização de um insumo energético relativamente barato, tal como o CH₄ residual das correntes de gás natural processado e pobre em C₂₊, transformando-o em matérias-primas petroquímicas de valor de mercado mais elevado, tais como o C₆H₆ e o C₁₀H₈. Exibe-se uma comparação dos preços relativos destes materiais na Tabela I-4. Sem pretender aprofundar uma avaliação econômica detalhada, o potencial econômico da conversão de CH₄ em C₆H₆ justificaria um estudo mais profundo da competitividade deste processo. De qualquer maneira, ao desafio tecnológico soma-se a garantia de um fornecimento adequado de gás natural, pelo qual seria desejável integrar o empreendimento na cadeia de exploração, produção e refino.

Tabela I-2. Processos industriais para a produção de benzeno (WITTCOFF et al., 2004)

Processo	Participação na Produção	
	USA	Europa Ocidental
Reforma catalítica	51 %	25 %
Pirólise de gasolina com vapor	24 %	54 %
Hidrodessalquiação de tolueno	7 %	10 %
Desproporcionamento de tolueno	12 %	3 %
Destilados de fornos de coqueamento	2 %	5 %
Outras fontes e importações	4 %	3 %

Tabela I-3. Composição típica do gás natural: a) gás associado ao óleo do campo de Garoupa (Bacia de Campos); b) gás não-associado do campo de Miranga (Bahia); c) saída da UPGN Candeias (Bahia) (XAVIER, 2004)

Componente	Composição Molar (%)		
	Associado ^(a)	Não-associado ^(b)	Processado ^(c)
CH ₄	81,57	85,48	88,56
C ₂ H ₆	9,17	8,26	9,17
C ₃ H ₈	5,13	3,06	0,42
i-C ₄ H ₁₀	0,94	0,47	-
n-C ₄ H ₁₀	1,45	0,85	-
i-C ₅ H ₁₂	0,26	0,20	-
n-C ₅ H ₁₂	0,30	0,24	-
n-C ₆ H ₁₄	0,15	0,21	-
C ₇₊	0,12	0,06	-
N ₂	0,52	0,53	-
CO ₂	0,39	0,64	-

Tabela I-4. Preços de gás natural e C₆H₆. Como referência, tomou-se o preço do gás natural pago pela Petrobras para o gás boliviano. O preço do C₆H₆ corresponde ao FOB em USA de agosto de 2007. Não se inclui no potencial econômico o preço do H₂ obtido como subproduto. Soma-se o CH₄ necessário para fornecimento de calor por combustão ao forno reformador (75 % de eficiência térmica).

	Gás Natural	Benzeno
Preço	6 US\$·MMBtu ⁻¹ 4,87 US\$·kmol ⁻¹	1050 US\$·t ⁻¹ 81,90 US\$·kmol ⁻¹
Potencial Econômico	81,90 – (6 + 2,7)·4,87 = 39,53 US\$·kmol ⁻¹	

I.1. Restrições Termodinâmicas do Sistema CH₄ – C₂'s – Aromáticos

I.1.1. Decomposição do CH₄

Tal como mostrado na Figura I-1, o CH₄ puro é termodinamicamente instável em relação aos seus elementos (H₂ e grafite):



$$\ln(K_a) = -\frac{10659}{T} + 13,10 \quad (\text{I.2})$$

$$K_a \approx \left(\frac{P}{P^0}\right) \frac{(y_{\text{H}_2})^2}{y_{\text{CH}_4}} \quad (\text{I.3})$$

sendo $P^0 = 100$ kPa a pressão de referência para cálculo do potencial químico que deu origem à Equação I.2 (SMITH et al., 2005). Nas condições em que será realizada transformação de CH₄ em hidrocarbonetos aromáticos (890 - 1010 K), a conversão de equilíbrio da reação de decomposição do CH₄ situa-se na faixa entre 65 e 88%. Naquele mesmo gráfico, observa-se que a co-alimentação com H₂ não apresenta alterações sensíveis na extensão da decomposição do CH₄ naquela faixa de temperatura.

O efeito da diluição do CH₄ numa corrente de gás inerte é mostrado na Figura I-2. Neste caso, uma maior diluição favorece a decomposição de CH₄, chegando até 97 % para uma corrente contendo 10 % de CH₄.

Do ponto de vista cinético, a decomposição em meio homogêneo do CH₄ torna-se evidente apenas para temperaturas acima de 1300 K (GUERET et al., 1997). Catalisadores de Co e Ru suportados em SiO₂ reduzem a temperatura necessária para a ativação da ligação C-H para valores entre 523 e 573

K (AMARIGLIO et al., 1995). Durante a primeira etapa, o catalisador é recoberto por fragmentos de carbono com diferentes reatividades (C_α , C_β e C_γ , em seqüência de dificuldade de hidrogenação crescente). Posteriormente, os depósitos são tratados com H_2 em baixa temperatura (368 K), liberando-se alcanos C_{2+} , com um rendimento por ciclo de 21 %.

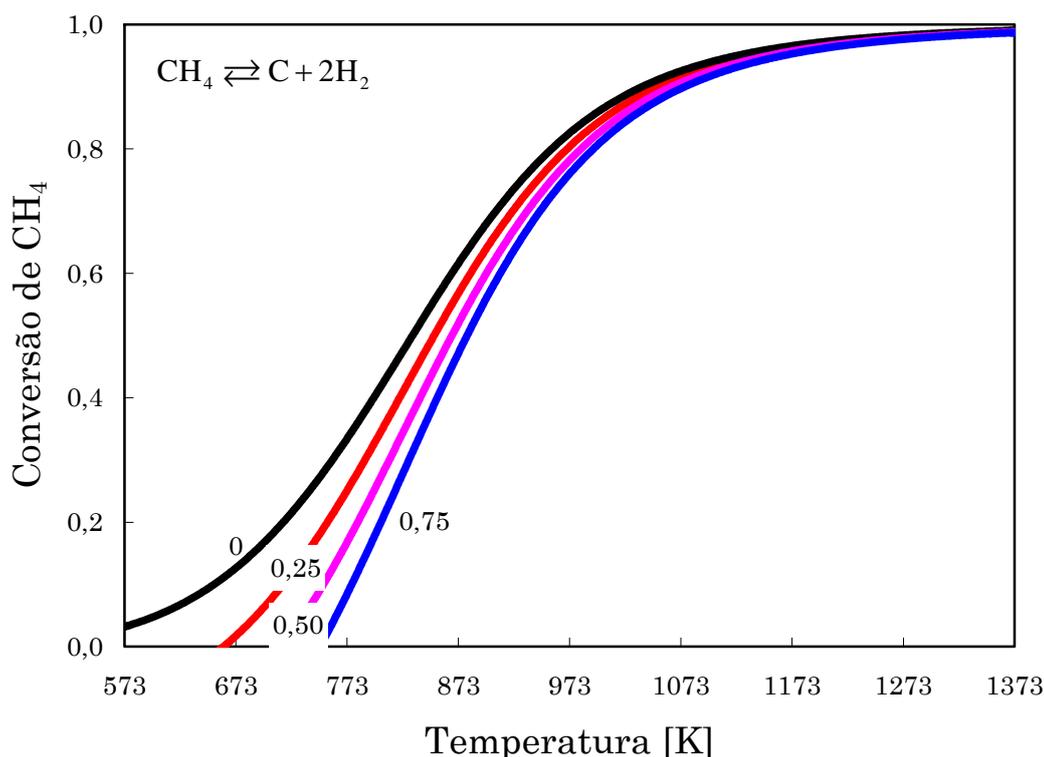


Figura I-1. Decomposição de CH_4 em seus elementos, C (grafite) e H_2 , para diferentes relações $H_2:CH_4$ na alimentação. Calculado a partir de dados da constante de equilíbrio em função da temperatura na pressão total de 101 kPa (SMITH et al., 2005).

Os resultados desta tese, assim como os já apresentados na literatura, mostram que, apesar da tendência favorável à decomposição do CH_4 em comparação com as reações de desidrogenação parcial e aromatização, a formação de depósitos carbonáceos é limitada cineticamente durante a conversão catalítica sobre suportes zeolíticos.

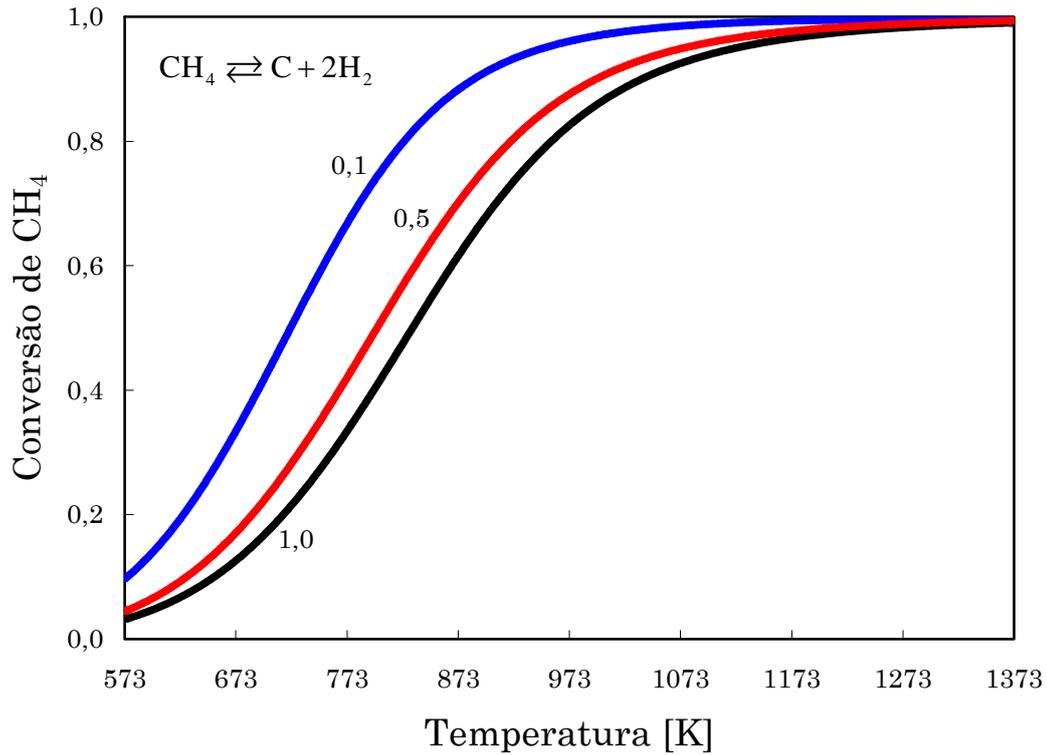
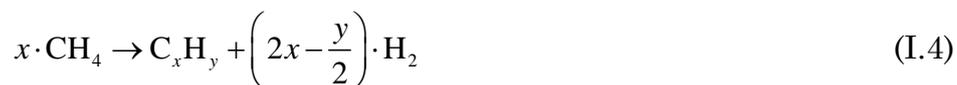


Figura I-2. Decomposição de CH₄ em seus elementos, C (grafite) e H₂, para diferentes frações molares de CH₄ na alimentação. Calculado a partir de dados da constante de equilíbrio na pressão total de 101 kPa (SMITH et al., 2005).

I.1.2. Desidroaromatização do CH₄

O CH₄ é transformado em hidrocarbonetos aromáticos mediante uma série de reações de desidrogenação e condensação, descritas de acordo com uma estequiometria global:



O efeito qualitativo da pressão sobre estas reações pode ser previsto, baseando-se no princípio de Le Châtelier, através da variação do número de moles na fase gasosa. Se C_xH_y compuser a fase gasosa:

$$\Delta n \equiv 1 + x - \frac{y}{2} \quad (\text{I.5})$$

ou se permanecer como sólido, com atividade unitária:

$$\Delta n \equiv x - \frac{y}{2} \quad (\text{I.6})$$

Alquenos e aromáticos não-condensáveis satisfazem $\Delta n > 0$. Isto é, a redução da pressão favorece termodinamicamente as reações de desidroaromatização e condensação de hidrocarbonetos a partir do CH_4 . Da mesma forma, os depósitos carbonáceos (“coque”), cujo teor de H seja menor que 2 mol H por mol de C, apresentam também $\Delta n > 0$.

Qualitativamente, o efeito da temperatura sobre a conversão de equilíbrio (K_a) pode ser avaliado a partir da relação (SMITH et al., 2005):

$$\frac{d}{dT} \ln(K_a) = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (\text{I.7})$$

Na Figura I-3 é mostrada a entalpia padrão de reação (ΔH_r^0) em função da temperatura das reações envolvidas na aromatização de CH_4 . Dado o caráter positivo de ΔH_r^0 na faixa de interesse (890 – 1010 K), conclui-se que, ao se elevar a temperatura de reação, a conversão de CH_4 deve aumentar.

O método de minimização de energia de Gibbs é muito útil para descrever o estado de equilíbrio, quando a identidade química dos principais produtos de reação é conhecida. Na Figura I-4 mostra-se o efeito da temperatura e da pressão sobre a conversão de CH_4 puro, considerando-se uma mistura em equilíbrio contendo H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_7H_8 e C_{10}H_8 , que são

os produtos tipicamente encontrados na corrente efluente do reator de aromatização.

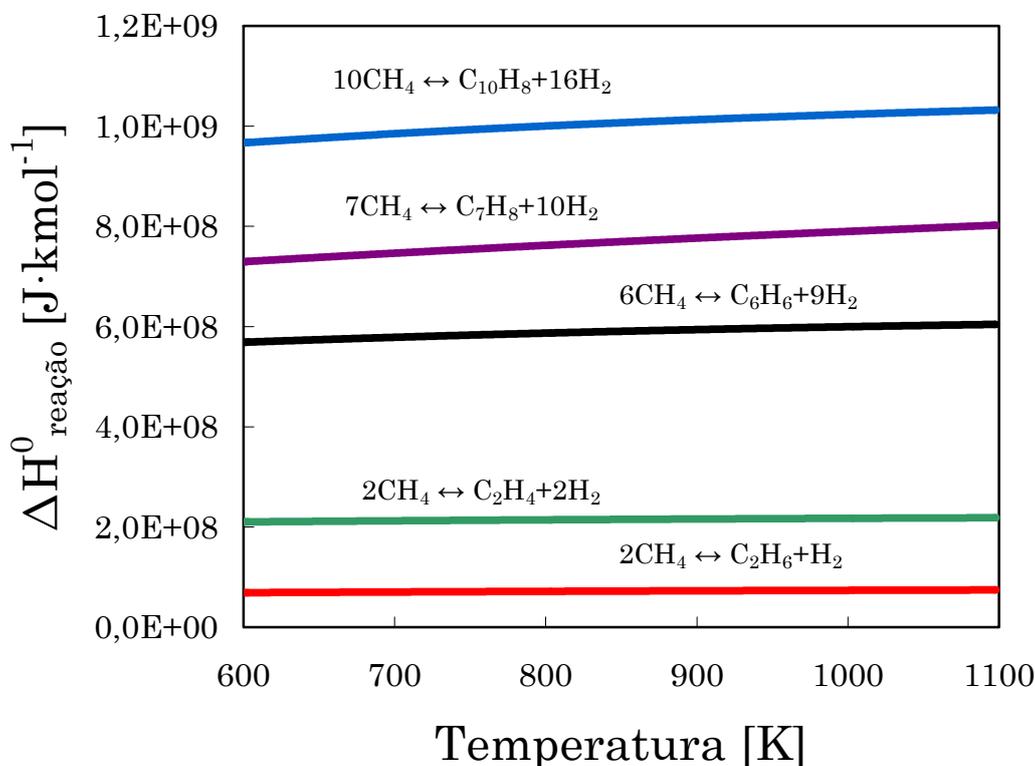


Figura I-3. Entalpia padrão de reação em função da temperatura para as reações envolvidas na aromatização de CH₄, calculadas com HYSYS®.

Os cálculos foram efetuados com o simulador comercial PRO/II®, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson; a análise foi feita sobre a conversão de CH₄ (X_{CH_4}) e seletividade em base carbono dos produtos (S_i), definidas por:

$$X_{CH_4} \equiv 1 - \frac{Q_{CH_4,s}}{Q_{CH_4,e}} \quad (I.8)$$

$$S_i \equiv \frac{n_{C_i} (Q_{i,s} - Q_{i,e})}{X_{CH_4} Q_{CH_4,e}} \quad (I.9)$$

onde n_{C_i} é o número de átomos de C por molécula do componente i ; $Q_{i,e}$ e $Q_{i,s}$ são as vazões molares de entrada e saída do reator de i ; X_{CH_4} é a conversão de CH_4 .

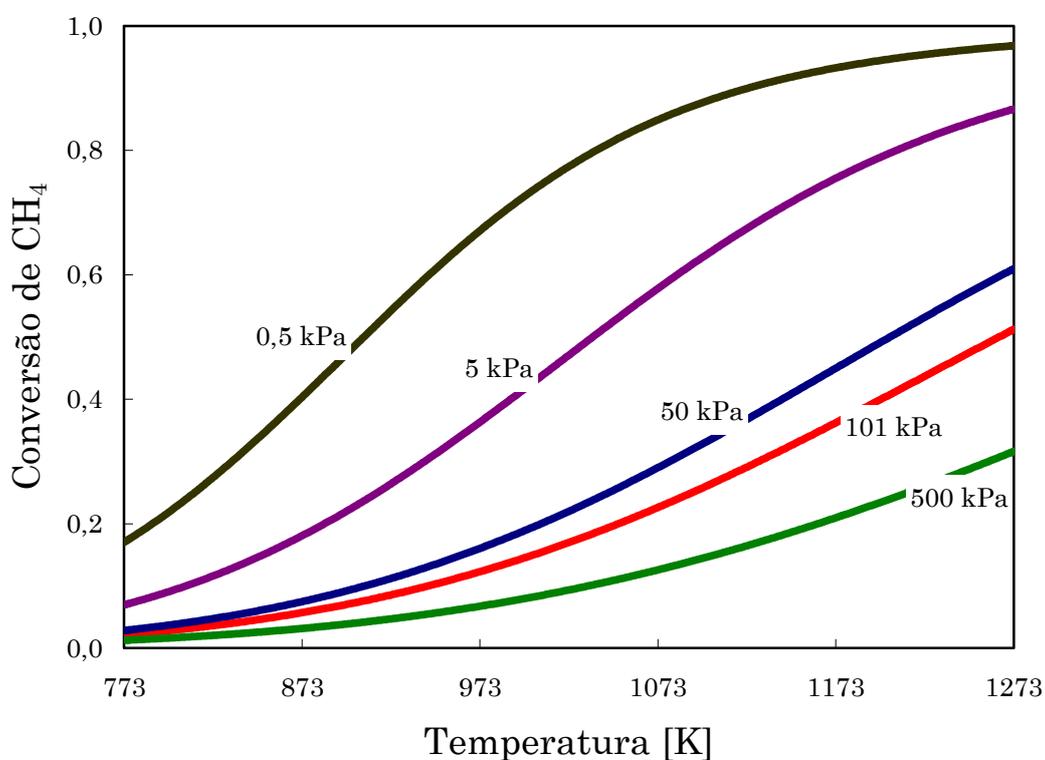


Figura I-4. Efeito da temperatura e da pressão de reação sobre a conversão de CH_4 puro em C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , C_7H_8 e $C_{10}H_8$. Cálculos realizados com PRO/II®.

Os produtos de reação majoritários são os aromáticos, mais precisamente o $C_{10}H_8$ e o C_6H_6 , que correspondem a cerca de 80 a 95 % do total de moles de CH_4 convertidos na faixa de pressão e temperatura analisada. A seletividade dos hidrocarbonetos C_2 's diminui até atingir um valor mínimo,

dependente da pressão, a partir do qual volta a crescer lentamente. Este efeito é mais pronunciado a pressões elevadas (Figura I-5).

De acordo com o mostrado pela Figura I-6, temperaturas elevadas e pressões reduzidas favorecem à formação do $C_{10}H_8$ em detrimento do C_6H_6 e do C_7H_8 . Simulações feitas adicionando-se compostos alquilbenzênicos com maior grau de substituição (xilenos, etc.) não resultaram em quantidades expressivas destes produtos, tanto menores quanto maior a temperatura de reação. Por exemplo, a seletividade do C_7H_8 não ultrapassou os 5 % nos casos analisados. O C_2H_4 torna-se o produto predominante da fração de C_2 's, à medida que a temperatura cresce e a pressão se reduz (Figura I-7).

Na Figura I-8 mostra-se este efeito da diluição do CH_4 em uma corrente de gás inerte para algumas temperaturas de interesse. Como esperado, a conversão aumenta, à medida que se reduz a concentração de CH_4 na corrente de alimentação.

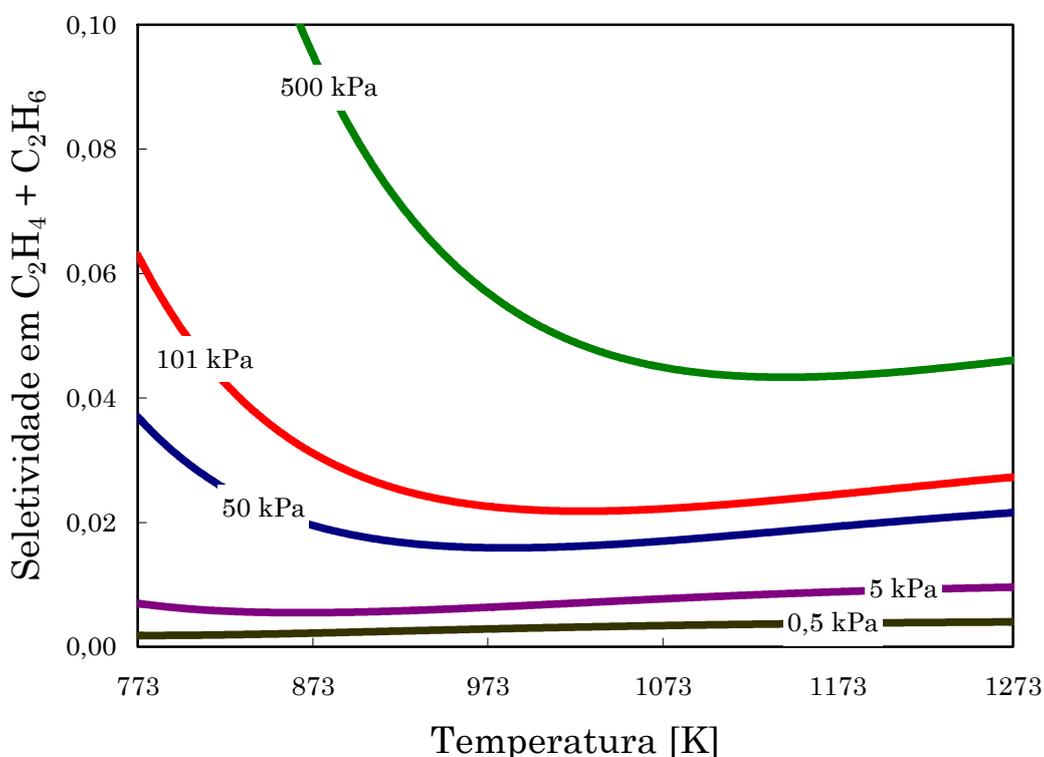


Figura I-5. Seletividade da fração C_2 em função da temperatura e pressão de operação.

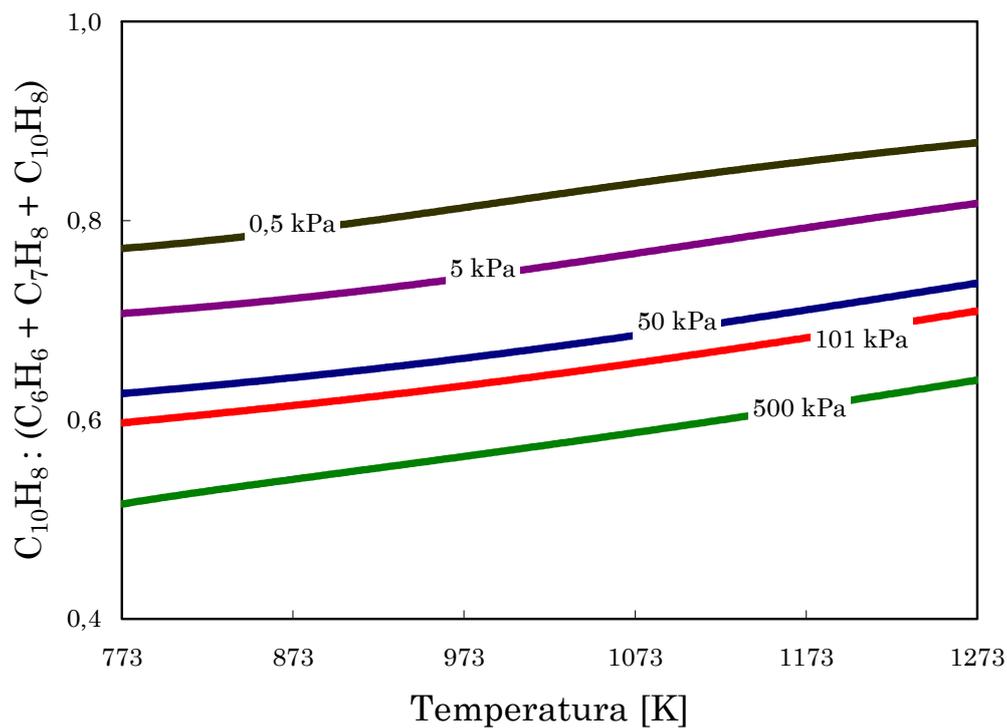


Figura I-6. Seletividade de $C_{10}H_8$ dentro da fração de aromáticos, em função da temperatura, para diferentes pressões de operação.

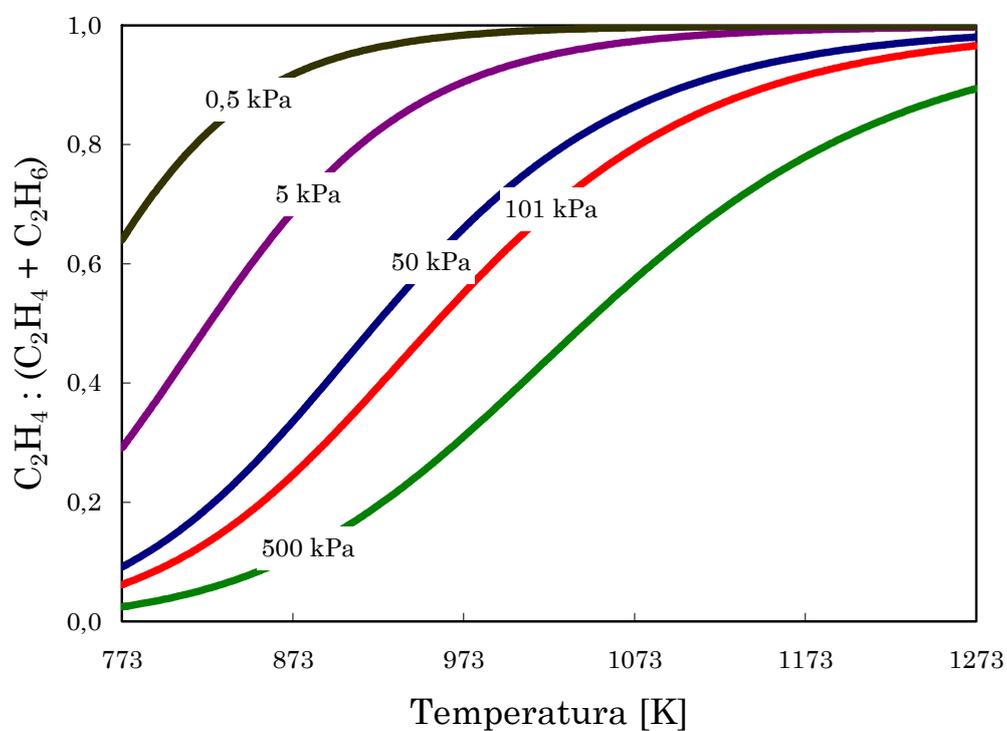


Figura I-7. Seletividade de C_2H_4 dentro da fração C_2 , em função da temperatura, para diferentes pressões de operação.

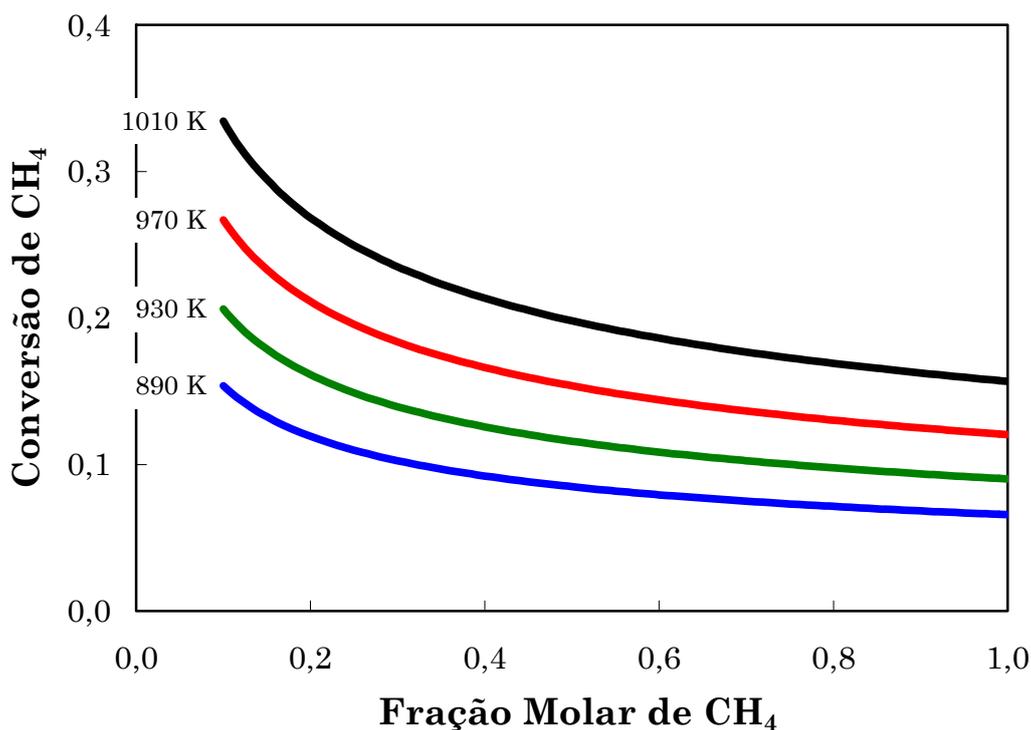


Figura I-8. Conversão global de CH₄ em hidrocarbonetos, em função da fração molar de CH₄ na alimentação, diluído em um gás inerte (Ar, pressão total de 101 kPa), para diferentes temperaturas

Em relação à distribuição de produtos, a diluição favorece termodinamicamente os produtos mais desidrogenados (C₁₀H₈ e C₂H₄), como é mostrado na Figura I-9 a 1010 K e 101 kPa. Resultados semelhantes são obtidos em outras condições de reação.

Analogamente, se H₂ for co-alimentado com o CH₄, observa-se que um aumento do teor do primeiro na alimentação reprime fortemente as reações de aromatização (Figura I-10). Na temperatura mais alta (1010 K), com 30 % de H₂ não se observam quantidades significativas de hidrocarbonetos. Compare-se este fato com a decomposição de CH₄, que nas mesmas condições prediz uma conversão superior a 80 %.

Maior concentração de H₂ também reduz a seletividade a C₁₀H₈ e C₂H₄ (Figura I-11). Em particular, a seletividade do C₁₀H₈ entre os aromáticos sofre uma queda acentuada para frações molares de H₂ entre 0,1 e 0,3. Já no

caso do C_2H_4 , a diminuição é mais tênue em comparação com o $C_{10}H_8$, devido basicamente à diferença entre as quantidades de H_2 liberado durante a formação de ambos os produtos: 2 mol de H_2 por mol de C_2H_4 e 16 mol de H_2 por mol de $C_{10}H_8$.

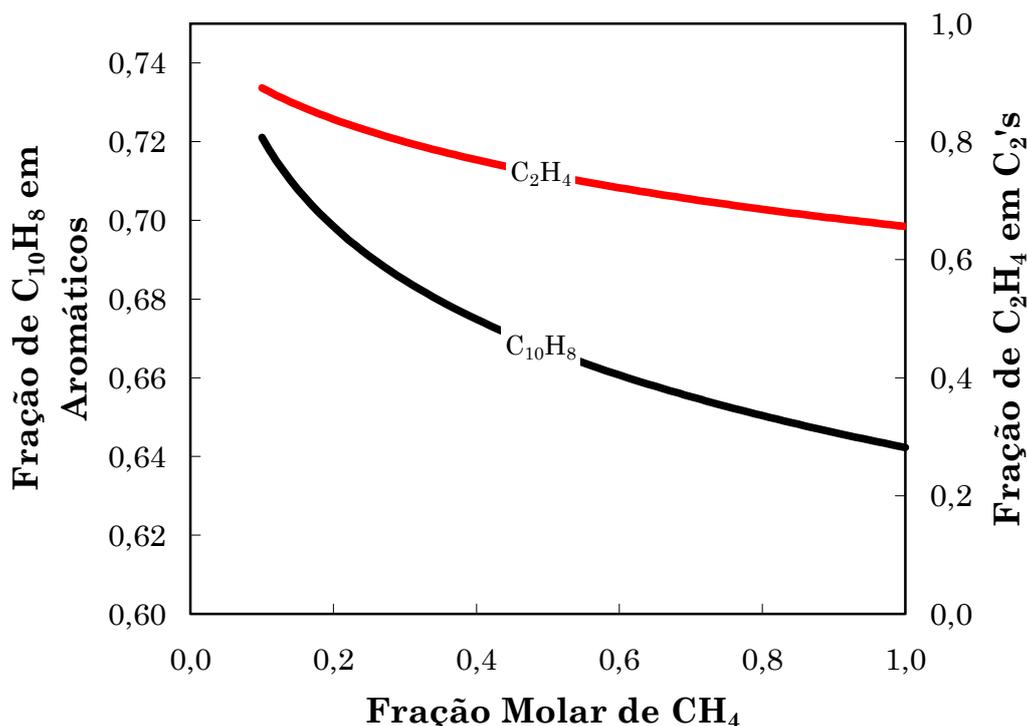


Figura I-9. Seletividade de $C_{10}H_8$ na fração aromática e de C_2H_4 na fração C_2 , em função da fração molar de CH_4 na alimentação, a 1010 K e 101 kPa.

Na Tabela I-5 mostra-se uma distribuição real dos produtos aromáticos, obtida por condensação do efluente do reator após 5 h de um teste em bancada, utilizando-se um catalisador de 3 % Mo/HZSM-5, a 973 K e 1 bar (LIU et al., 1999). Por um lado, confirma-se a ausência de quantidades significativas de alquilbenzenos. Notavelmente, a relação mássica $C_{10}H_8:C_6H_6$ experimental foi de 0,4, em contraste com o valor de 1,8 ditado pelo equilíbrio termodinâmico.

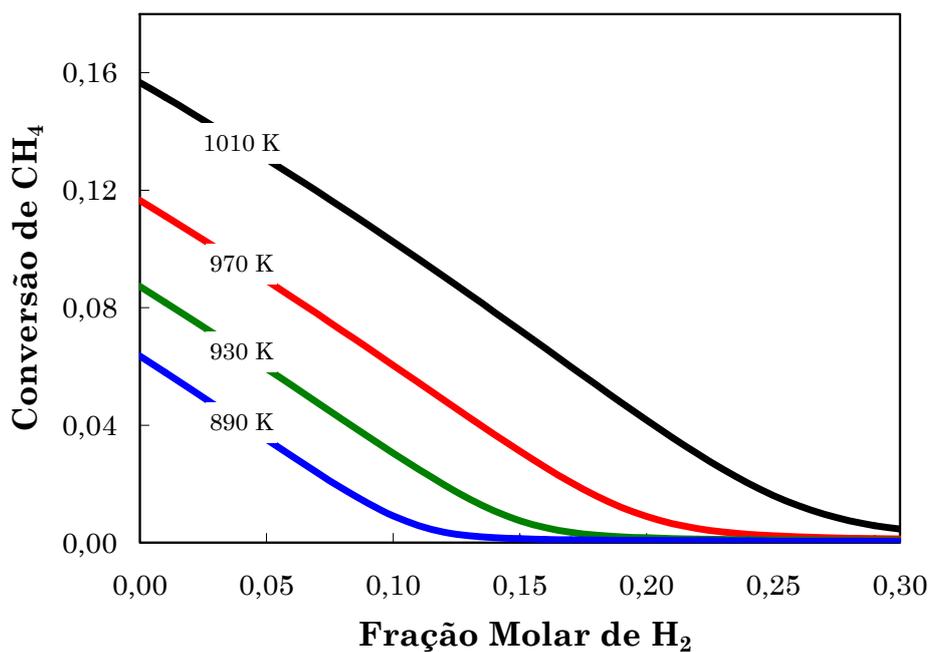


Figura I-10. Conversão global de CH_4 em hidrocarbonetos, em função da fração molar de H_2 na alimentação, a 101 kPa.

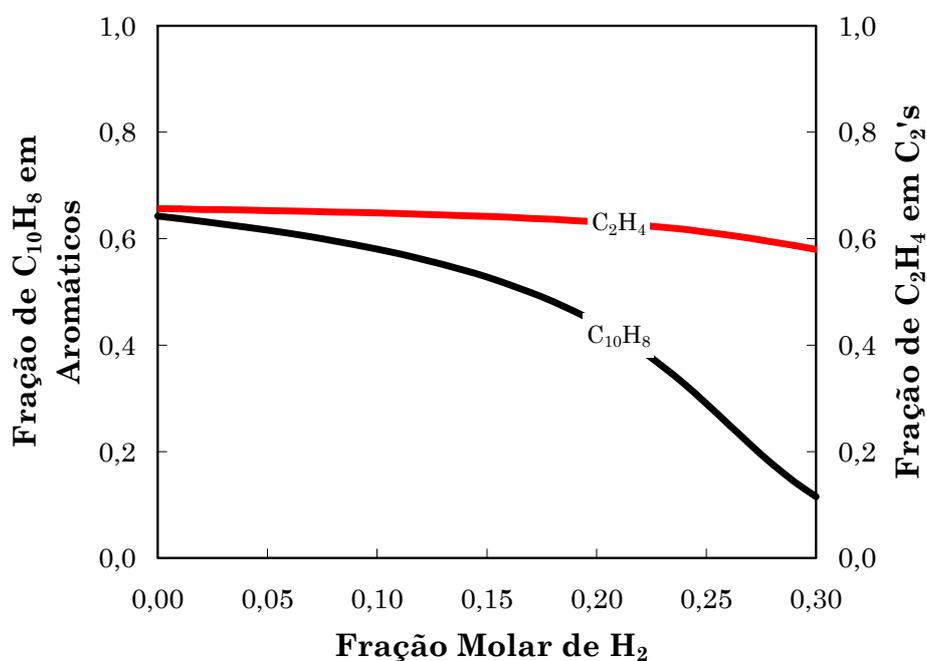


Figura I-11. Seletividade de C_{10}H_8 na fração aromática e de C_2H_4 na fração C_2 's, em função da fração molar de H_2 na alimentação, a 1010 K e 101 kPa.

Tabela I-5. Distribuição de produtos de reação. Catalisador 3 % Mo/HZSM-5, a 973 K e 1 bar. Composição média da fração de aromáticos após 5 h de reação (LIU et al., 1999).

Produto	% em peso	Produto	% em peso
C ₆ H ₆	67,6	C ₁₁ H ₁₀	0,7
C ₇ H ₈	3,5	2,6- C ₁₂ H ₁₂	0,2
C ₈ H ₁₀	0,1	C ₁₃ 's	0,3
C ₉ H ₁₂	0,2	C ₁₃₊	< 2,0
C ₁₀ H ₈	24,6		

No caso descrito, o catalisador direciona a seletividade em favor do C₆H₆, cuja demanda é maior que a do C₁₀H₈. Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, não atrativos economicamente, são efetivamente restritos na sua formação dentro dos microporos do suporte.

Como será explicado na seção seguinte, a modificação das variáveis de processo que provocam aumento da conversão de equilíbrio do CH₄ (elevação da temperatura, redução da pressão, remoção de H₂) favorece com maior intensidade a decomposição de CH₄ e a formação de depósitos carbonáceos (coque) que desativa o catalisador.

I.2. Aspectos Tecnológicos da Aromatização de CH₄

Pensando-se em um sistema de reação combinado entre acoplamento oxidativo e aromatização não-oxidativa, diferentes arranjos podem ser projetados (SKUTIL e TANIEWSKI, 2006). Na Figura I-12 mostra-se alguns destes esquemas.

Na sua variante mais simples (Esquema 1), o CH₄ não reagido é reciclado à entrada do reator, depois da separação dos produtos de reação (C₆H₆, C₇H₈, etc.) e, necessariamente, de uma parte do H₂ produzido. Como será relatado adiante, um teor entre 5 e 10 % de H₂ na carga reduz a formação de

coque e aumenta o tempo de campanha do catalisador, apesar de reduzir a conversão de CH_4 a cada passo.

No intervalo de condições freqüentemente testadas (pressão atmosférica, 973 K – 1023 K, 1 – 3 bar), a conversão de equilíbrio do CH_4 alcança 12,3 – 17,0 % por passo. Estas limitações termodinâmicas motivaram alguns pesquisadores a tentarem deslocar o equilíbrio químico em favor da produção de aromáticos, mediante a remoção de H_2 por permeação através de membranas seletivas inorgânicas, que são capazes de suportar as elevadas temperaturas de reação (Esquema 2). Utilizaram-se, por exemplo, filmes densos (2 μm) de $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, (LIU et al., 2002a), e filmes de Pd (RIVAL et al., 2001) ou Pd-Ag (ILIUTA et al., 2002, LARACHI et al., 2002) depositados sobre paredes porosas de aço inoxidável. Entretanto, a principal desvantagem de retirar o H_2 da mistura reacional é o aumento significativo da taxa de desativação por coqueamento. O reciclo contendo H_2 junto com CH_4 não seria de grande ajuda, neste caso, pois seria rapidamente permeado na região próxima à entrada do reator, deixando as seções finais do leito, onde é maior a concentração de precursores de coque (aromáticos, olefinas), susceptíveis ao coqueamento.

No Esquema 3 mostra-se a primeira combinação entre o acoplamento oxidativo e a aromatização. No primeiro estágio, uma corrente de CH_4 e O_2 é alimentada ao reator contendo catalisadores do tipo óxido, suportados em sílica (por exemplo, $\text{La}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$; WU et al., 2007). Dependendo das condições operacionais, pode-se atingir 20 % de conversão de CH_4 com 80 % de seletividade em $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ (LUNSFORD, 1995). O efluente do primeiro reator, exausto em O_2 , que é totalmente consumido, é logo introduzido no segundo leito, contendo catalisadores bifuncionais típicos da aromatização de CH_4 ($\text{Mo}/\text{HZSM-5}$). Neste caso, é importante que o reciclo de CH_4 não reagido esteja isento de H_2 , pois este reagiria preferencialmente com o O_2 da carga, perdendo-se este valioso subproduto na forma de H_2O .

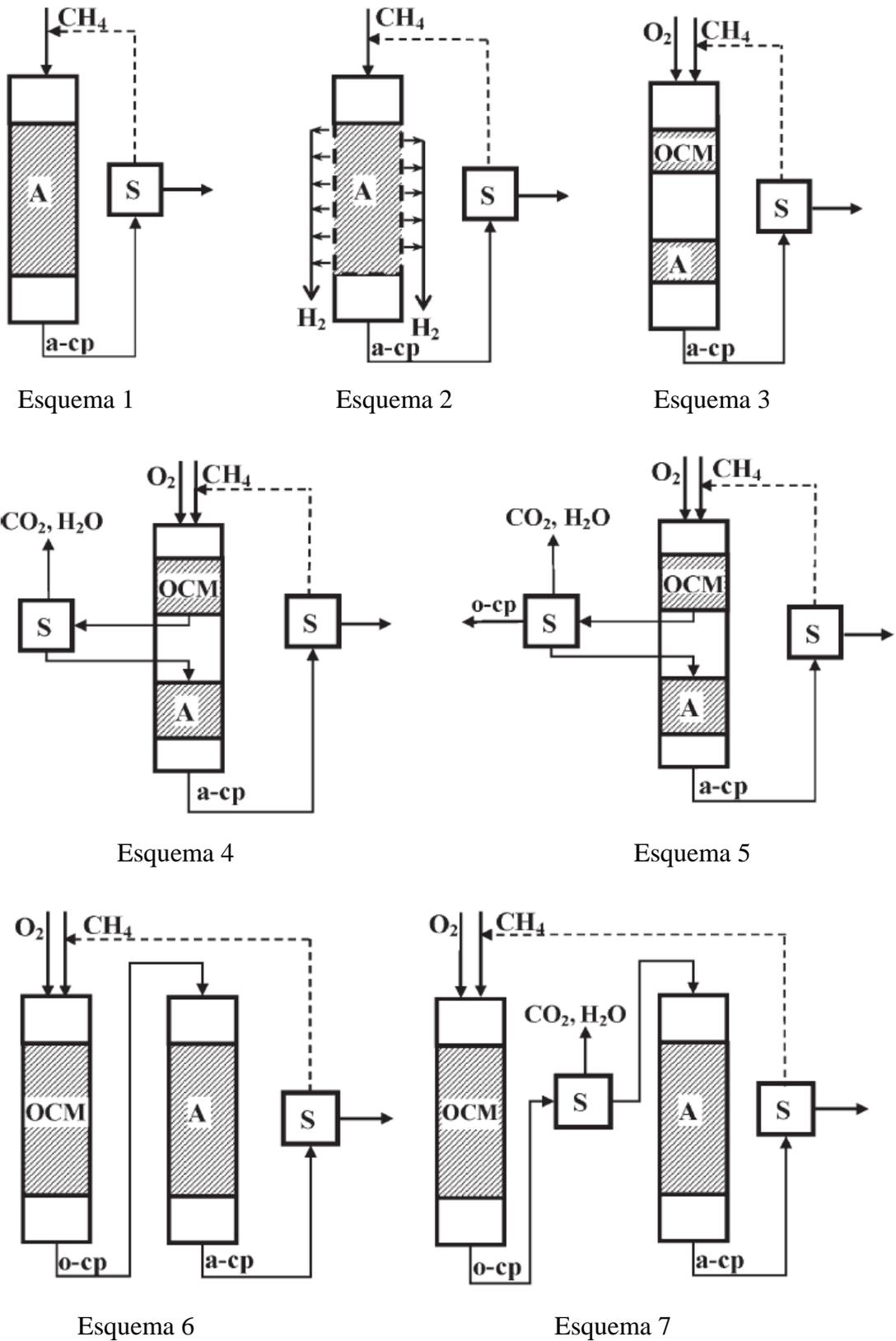


Figura I-12. Possíveis arranjos entre reatores de acoplamento oxidativo (OCM) e de aromatização não-oxidativa (A); S: unidade de separação; o-cp: corrente com olefinas; a-cp: corrente com aromáticos. (SKUTIL e TANIEWSKI, 2006)

Entretanto, subprodutos do acoplamento oxidativo como CO_2 e H_2O inibem a ação do catalisador de aromatização (KIM et al., 2000). O Esquema 4 contempla uma separação intermediária destes compostos, em particular do vapor d'água, cuja ação desidroxilante desativa irreversivelmente os sítios ácidos do suporte. Uma fração do CO_2 pode permanecer na corrente, pois exerce um efeito benéfico sobre a estabilidade do catalisador (LIU et al., 2002b).

Na literatura há relatos de diminuição da conversão de CH_4 com o aumento da concentração de C_2H_4 na alimentação, inclusive com formação líquida de CH_4 para teores de C_2H_4 superiores a 7 % (SKUTIL e TANIEWSKI, 2007). Ocorre, assim, o craqueamento de C_2H_4 com deposição de C e formação de CH_4 . Por isto, no Esquema 5 efetua-se a separação intermediária da fração C_2 do efluente do leito de acoplamento oxidativo, restando apenas CH_4 e CO na alimentação do reator de aromatização. O CO não modifica o desempenho do catalisador de Mo/HZSM-5; aliás, foram relatados ganhos de estabilidade em catalisadores de Re/HZSM-5 (WANG et al., 1999).

Os Esquemas 6 e 7 são semelhantes aos Esquemas 4 e 5, com a diferença de poderem operar a temperaturas diferentes, devido à separação física dos leitos.

Como já foi mencionado, o catalisador perde a sua atividade após algumas horas em operação. Logo, a operação de um leito fixo deve passar por ciclos de reação – regeneração, por exemplo, alternando-se uma alimentação de CH_4 puro com outra de CH_4 enriquecido com H_2 (ILIUTA et al., 2003b), utilizando-se para isso o próprio gás de reciclo após a separação de aromáticos. Outra variante, a queima direta do coque no próprio leito catalítico, tornaria mais complicada a configuração do equipamento, devido aos riscos associados à formação de misturas explosivas CH_4/ar .

Recentemente, foi solicitada a patente de um processo para aromatização de CH_4 inspirado no craqueamento catalítico em leito fluidizado (IACCINO et al, 2007). O catalisador age como carregador da energia necessária para as reações endotérmicas de desidrogenação e aromatização, circulando

entre o reator e o regenerador. O catalisador “frio” (650°C), retirado da base do reator, é fluidizado com CH₄ e conduzido ao vaso regenerador através de um reator tubular. No trajeto, a corrente fluidizada recebe injeções de O₂ em vários pontos, sempre em relação sub-estequiométrica, queimando-se o coque e o CH₄ suplementar. No vaso regenerador, mais CH₄ é adicionado na base da seção de esgotamento, visando à eliminação do O₂ e H₂O adsorvidos. O catalisador retorna ao reator a 900°C. Este último dado é chamativo por duas razões. Por um lado, neste nível de temperatura o coqueamento deveria ser muito grave ao utilizar CH₄ como fluido retificador. Logo, questiona-se também a resistência do catalisador à desativação hidrotérmica, já que existe vapor d’água no meio reacional. Os inventores não oferecem dados experimentais para fundamentar estas reivindicações.

Em Hokkaido, no Japão, foram construídas duas plantas, uma em escala piloto e outra demonstrativa da tecnologia MTB (*methane-to-benzene*; MA et al., 2005). Na primeira destas plantas, localizada em Muroran, são convertidos 12 Nm³ de CH₄ ao dia, obtendo-se 1,6 Nm³ de H₂ e 0,50 kg de C₆H₆ por Nm³ de CH₄ consumido; este reator opera a 1023 K e 5 bar, com um inventário de 1 kg de catalisador (6 % Mo suportado em HZSM-5) e uma alimentação constituída por 8 % de H₂ em CH₄ e velocidade espacial de 3000 h⁻¹, correspondente a um tempo espacial (definido como a massa de catalisador dividida pela vazão molar de alimentação) de aproximadamente 6,7 s·mg_{cat}⁻¹·μmol. Na cidade de Bekkai encontra-se a segunda instalação, de maior porte, com capacidade para 900 Nm³ de CH₄ ao dia, proveniente da digestão anaeróbia de resíduos da criação de bovinos. Os rendimentos informados são menores que na planta piloto, atingindo-se apenas 1,3 Nm³ de H₂ e 0,28 kg de C₆H₆ por Nm³ de CH₄ consumido; a seletividade do C₆H₆ é de 48 %. Esta reação é realizada a 1023 K e pressão de 3 a 5 bar, sobre um catalisador de Re/Mo suportado em HZSM-5 (inventário de 20 kg). Os autores destacam a importância da eliminação de H₂S da corrente de alimentação, pois concentrações maiores a 30 ppm desativam rapidamente o catalisador.

Não obstante a grande quantidade de dados levantados sobre este sistema catalítico, a sua aplicação industrial ainda deve esperar pelo desenvolvimento de catalisadores mais estáveis e mais seletivos para a produção de aromáticos.

I.3. Objetivos da Tese

O objetivo principal desta tese é o estudo sistemático dos efeitos das variáveis de processo sobre a conversão de CH_4 , distribuição de produtos e estabilidade do catalisador durante a reação de desidroaromatização de CH_4 em catalisadores de molibdênio suportado em ZSM-5. Para atingir este objetivo, o trabalho foi dividido em quatro etapas:

- Síntese e caracterização do catalisador (Capítulo II)
- Desenvolvimento de um protocolo de ativação isotérmica do catalisador, minimizando a deposição de coque durante o pré-tratamento (Capítulo III).
- Análise dos efeitos da temperatura, tempo espacial e composição da alimentação do reator sobre a conversão de CH_4 e distribuição de produtos para o catalisador fresco (Capítulo IV).
- Avaliação da estabilidade do catalisador e das mudanças na seletividade dos produtos durante a fase de desativação, para diferentes condições experimentais, incluindo-se a quantificação dos perfis de coque depositado no catalisador (Capítulo V).

O Capítulo VI reúne as conclusões do trabalho e sugere linhas de ação para o aprimoramento do conhecimento sobre este sistema catalítico.

Capítulo II: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores aplicados com sucesso na conversão de CH_4 em aromáticos apresentam dois constituintes básicos:

- uma fase metálica, responsável pela ativação inicial CH_4 (dimerização e desidrogenação em C_2H_4); e
- uma função ácida, na forma de sítios ácidos Brønsted, a cargo da oligomerização e aromatização do C_2H_4 em C_6H_6 , C_{10}H_8 , etc.

Para atingir o seu objetivo, o metal é disperso na superfície de um suporte microporoso. Tratando-se de zeólitas com a geometria de poros adequada (elevada conectividade e tamanho de poros intermediário), além dos sítios ácidos requeridos, estes suportes fornecem um ambiente de reação restrito que dificulta a formação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Neste sentido, os sistemas catalíticos mais promissores tem sido o Mo/ZSM-5 e Mo/MCM-22.

Nesta seção são descritas as características físico-químicas mais relevantes destes catalisadores e do seu processo de síntese, incluindo-se a caracterização dos materiais utilizados nesta tese.

II.1. Suportes Zeolíticos Comumente Utilizados na Desidroaromatização de CH_4

O termo **zeólita** provém do grego *zein* (que ferve)+ *lithos* (pedra), destacando a propriedade de perda brusca de água que alguns destes materiais têm quando são aquecidos rapidamente. Quimicamente, são materiais inorgânicos cristalinos, constituídos por uma coleção de átomos que formam a estrutura tridimensional (“anfiteatro”), dentro da qual são alojados íons ou moléculas neutras (“hóspedes”).

Desde os primeiros trabalhos publicados sobre a desidroaromatização de CH₄, duas estruturas zeolíticas receberam destaque por causa do seu desempenho catalítico: ZSM-5 e, posteriormente, MCM-22.

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*, onde “5” refere-se à abertura média, em Å, dos seus poros) é uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural **MFI**, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association* (IZA). Patentada pela Mobil Oil Co. (ARGAUGER et al., 1972), atualmente é utilizada na composição de catalisadores de FCC para aumentar a seletividade em olefinas leves (BUCHANAN, 2000).

A estrutura porosa da ZSM-5 é caracterizada por dois sistemas de canais interconectados, tal como mostrado na Figura II-1. Um deles estende-se reto e paralelo à direção [010], enquanto o segundo avança na direção [100] em ziguezague, intersectando perpendicularmente o primeiro. Esta interconexão define a estrutura tridimensional de canais, acessíveis através de janelas de 10 membros ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ e $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, respectivamente).

Mais recentemente, a atenção voltou-se para a **MCM-22** (*Mobil Composition of Matter – 22*), uma zeólita utilizada no processo EBmax® da Exxon Mobil para produção de etilbenzeno a partir de etileno e benzeno. Catalogada sob o código **MWW** pela IZA, a estrutura desta zeólita e de suas variações isomórficas **ITQ-1**, análogo de Si puro (CORMA et al., 1998), **MCM-49** (KENNEDY et al., 1999), **SSZ-25** (ZONES et al., 2001), **PSH-3** e **ERB-1** (MILLINI et al., 1995), possui uma complexidade maior que a da ZSM-5, tal como mostrado na Figura II-2.

A MCM-22 é constituída por dois sistemas de poros, bidimensionais e independentes, além de “bolsos” formados na superfície dos cristalitos, orientados normalmente à superfície. O espaço entre duas camadas forma super-cavidades, com topologia $[6^{14}5^{12}10^6]$, $7,1 \text{ \AA}$ de “diâmetro” e $18,2 \text{ \AA}$ de altura. Um sistema de poros é formado ao se unirem estas super-cavidades através de janelas levemente elípticas de 10 membros ($4,0 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$). O segundo sistema de poros aparece dentro das camadas na forma de canais em ziguezague de 10 membros, com dimensões $4,0 \text{ \AA} \times 5,0 \text{ \AA}$.

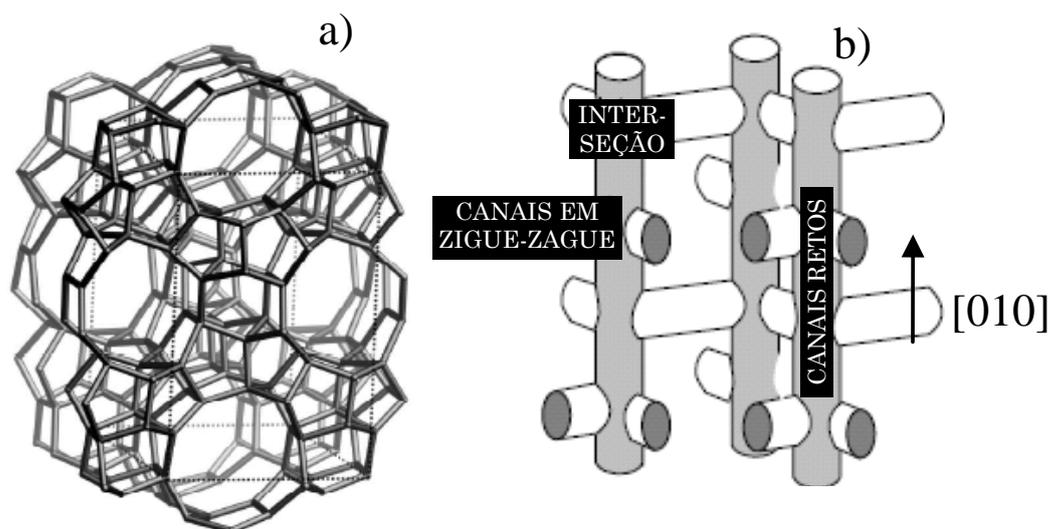


Figura II-1: a) estrutura da ZSM-5 (BAERLOCHER et al., 2001); b) representação simplificada, mostrando os dois sistemas de canais (KRISHNA e BAUR, 2003)

O precursor com estrutura MWW pode também dar origem a estruturas lamelares com camadas independentes, como **ITQ-2** (CORMA et al., 1998), ou pilarizadas (**MCM-36**) com sílica (HE et al., 1998) ou alumina e magnésia (BARTH et al., 2002), compondo-se uma rede de mesoporos entre as camadas.

Conquanto o ordenamento da MCM-22 é composto por camadas bidimensionais, seu padrão de difração de raios X remete às características de um material cristalino. Estes “cristais” de MCM-22 podem ser sintetizados numa variedade de formas, tais como discos de 2 a 5 μm , cilindros de 15 μm (SANTOS MARQUES et al., 1999) ou como filmes de até 5 μm de espessura, empilhando-se os discos na direção [001], sobre suportes de vidro (CHENG et al., 2001).

Outros suportes já consagrados em aplicações industriais não apresentaram um desempenho catalítico comparável aos da ZSM-5 ou MCM-22, como por exemplo: **SAPO-34** e **Y** (WONG et al., 1996); **SAPO-5**, **SAPO-11**, **MCM-41**, **MOR**, **X** (ZHANG et al., 1998); **USY**, Al_2O_3 e SiO_2 (LIU et al., 1999), e **NU-87** (CHEN et al., 2004).

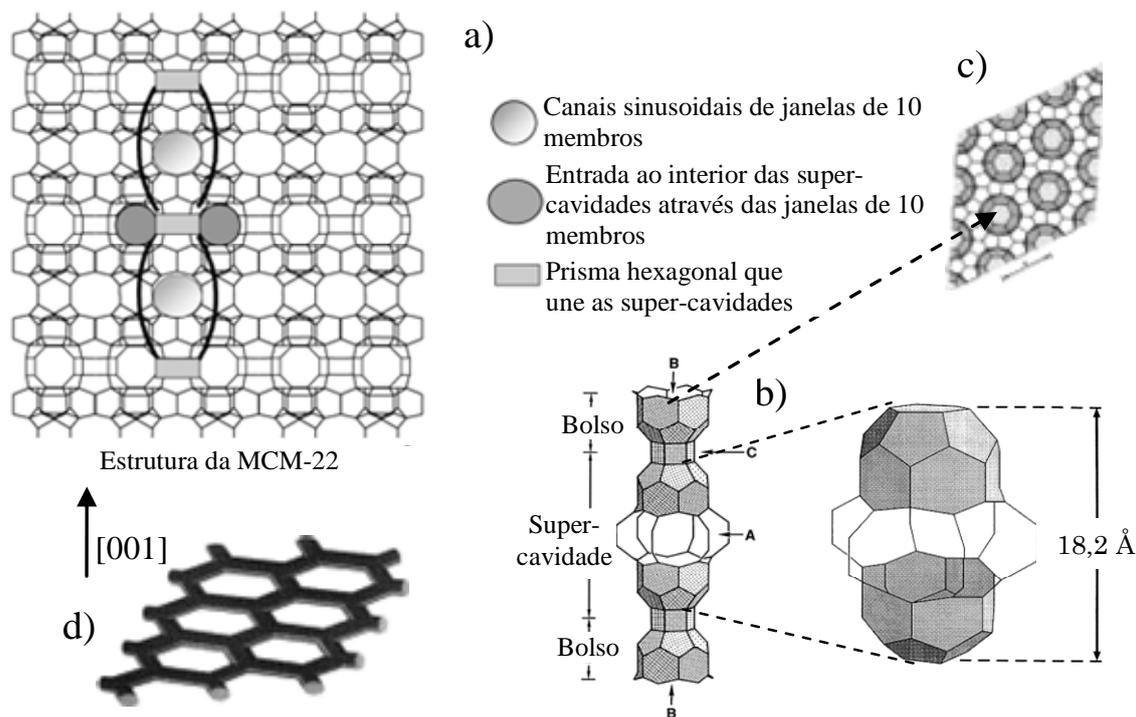


Figura II-2: Estrutura porosa da MCM-22: a) sistemas de canais (PERGHER et al., 2003). Detalhes: b) das súper-cavidades; c) dos bolsos externos, vistos de cima. d) representação simplificada dos canais sinusoidais (LAWTON et al., 1998).

Entretanto, variantes do tipo MFI, contendo terras raras e P, como a **ZPR-1** (SHU et al., 2000), ou Ga (WONG et al., 1996); estruturas **ZSM-8** e **ZSM-11** (ZHANG et al., 1998); outras relacionadas ao tipo MWW, como **MCM-49**, (WANG et al., 2004); e até mesmo materiais mesoporosos como **Al-FSM16** (NAGAI et al., 2003), aparecem como alternativas promissoras.

Diferentes linhas pesquisa focaram na modificação das características físico-químicas e texturais com o intuito de melhorar o desempenho dos catalisadores. Os aspectos mais relevantes destas pesquisas serão detalhados na Seção V.1.3.

II.2. Seleção da Fase Metálica

Diversos metais foram testados isoladamente, entre eles Cr, V, Fe, W e Mo sobre HZSM-5 (WECKHUYSSEN et al., 1998a, WECKHUYSSEN et al., 1998b). Catalisadores contendo 2 % de cada metal apresentaram uma ativi-

dade crescente na mencionada seqüência. O destaque é dado para o Mo, cuja fase ativa foi atribuída ao Mo_2C , enquanto o resto dos metais permaneceu na forma de óxidos de baixo estado de oxidação (Cr_2O_3 ; V_2O_3 ; Fe_3O_4 e WO_2).

O Re também foi alvo de intensas pesquisas (WANG et al., 1999, WANG et al., 2000). Em alta temperatura (1023 K; 3 bar; 8,5 % de conversão; 2 % de CO_2 na alimentação) sua estabilidade mostrou-se melhor que a do Mo (7,3 %).

Confirmado o sucesso inicial do Mo, estudos posteriores focaram na escolha de promotores que melhorassem seu desempenho, em particular a estabilidade, por exemplo:

- 1 % de Fe ou 1 % Co, e 3 % de Mo em ZSM-5 (OHNISHI et al., 1999);
- 0,1 a 1 % de Ru (SHU et al., 1997, SILY et al., 2006, MARTINS et al., 2007); 0,5 a 2 % de sais de Zr, W, V, e La (WANG et al., 1997b), e 2 % de Mo sobre ZSM-5;
- Pt e Rh (KOJIMA et al., 2006);
- 0,1 a 0,6 % de Ga e 3 % de Mo sobre ZSM-5 (LIU et al., 2007).

Em cada caso, os autores defendem o ganho alcançado pelo uso dos promotores. Em principio, fica difícil comparar os diferentes desempenhos, devido à diversidade de condições reacionais em que foram testados. Aliás, normalmente são utilizados altos tempos espaciais, de forma que a proximidade do equilíbrio termodinâmico mascara a atividade intrínseca do catalisador.

II.2.1. Técnicas de Incorporação do Mo ao Suporte

O Mo pode ser incorporado ao suporte pelas técnicas clássicas de impregnação com solução de heptamolibdato de amônio (HMA), seja pela via “seca” ou “úmida” (LIU et al., 1999), ou por troca iônica em estado sólido com MoO_3 (KIM et al., 2000).

O método de troca iônica em estado sólido consiste em realizar uma mistura íntima entre o suporte e o MoO_3 sólido e calciná-la em um nível de temperatura próximo aos 773 K (BORRY et al., 1999).

O tipo de impregnação escolhido parece não afetar de forma significativa o desempenho catalítico (RODRIGUES et al., 2003). Porém, foram reportadas diferenças importantes entre impregnação e troca iônica, preferindo-se o primeiro método (WECKHUUSEN et al., 1998a).

O Mo também pode ser suportado em outros estados de oxidação, tais como MoO_2 , Mo^0 e Mo_2C (SOLYMOSI et al., 1997). Contudo, apenas o Mo_2C atua como fase ativa.

Recentemente, outros autores (TAN et al., 2007, SUN et al., 2007) sugeriram que a impregnação com soluções de HMA alcalinizadas com NH_3 apresentaria vantagens em relação à dispersão do Mo. A explicação foi baseada na hipótese de que o ânion MoO_4^{2-} , predominante em pH acima de 9, teria condições de difundir ao interior dos canais da zeólita, ao contrário de um poliânion tão volumoso quanto o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, que se estenderia apenas ao longo da superfície externa.

II.2.2. Interação Mo – Suporte

A presença de ânions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorvidos na superfície externa dos cristais foi confirmada experimentalmente por espectrometria FT-IR (WANG et al., 1997a). Estes ânions são decompostos por aquecimento acima de 613 K, deixando agregados de MoO_3 depositados na superfície externa dos cristais (XU et al., 1995).

Uma linha de pesquisa (BORRY et al., 1999) sugere que, durante a calcinação e a partir de 623 K, devido à sua elevada mobilidade superficial, oligômeros do MoO_3 , ou $(\text{MoO}_3)_n$ são formados a partir do sólido mássico, espalhando-se pela superfície externa dos cristalitos até formar uma monocamada. O limite que, de acordo com cálculos dos autores, seria o necessário para a formação de uma monocamada sobre HZSM-5 com área de mesoporos

de $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, estaria próximo de 4 % de Mo. Ao exceder este valor, parte do MoO_3 volatilizaria do suporte ou extrairia Al da rede.

Em temperaturas superiores a 773 K ocorre a migração dos $(\text{MoO}_3)_n$ para o interior dos microporos da zeólita, onde acontece uma forte interação entre Mo e suporte sobre os sítios ácidos de Brönsted. Os sinais específicos correspondentes a estes sítios, registrados por técnicas tais como FTIR (LIU e XU, 1999), e ^{29}Si e ^1H MAS NRM (MA et al., 2001), mostram uma atenuação crescente, à medida que o teor de Mo aumenta.

Pode, ao mesmo tempo e dependendo da severidade do tratamento, ocorrer a extração de Al da rede da zeólita, como evidenciado pela diminuição dos sinais de Al tetraédrico (53 ppm, no espectro de ^{27}Al NMR) e Si(1Al) (em -106 - 107 ppm, no espectro de ^{29}Si NMR) e aparição de Al octaédrico (em 0 ppm). Em casos extremos, contendo 15 % Mo e com temperatura de calcinação de 973 K, o suporte é completamente desaluminizado. Simultaneamente, uma fase cristalina cataliticamente inativa de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (-15 ppm) é formada sobre o suporte (LIU et al., 1997b). Esta situação é altamente indesejável do ponto de vista catalítico.

Medições da quantidade de H_2O liberada na substituição de H por Mo durante a calcinação de um catalisador com Si:Al de 14,8 , conjuntamente com a concentração total de sítios ácidos de Brönsted determinada por troca isotópica com D_2/H_2 , permitiram calcular uma estequiometria de 1 mol de H^+ trocado por mol de Mo incorporado, até uma relação Mo:Al de 0,40 , ou 4 % em peso aproximadamente (BORRY, 2000). Desta forma, o Mo ficaria firmemente ancorado ao suporte mediante a formação de um dímero, ligando-se a dois sítios ácidos, tal como se observa na Figura II-3.

Outros autores argumentam que o modelo de sítio metálico apresentado na Figura II-3, composto por um dímero de Mo ligado ao suporte através do oxigênio do sítio ácido de Brönsted, pode ter a sua aplicação restrita ao caso de suportes com concentração moderada destes sítios ácidos (TESSONNIER et al., 2006). Mediante a aplicação de uma outra técnica de troca isotópica, agora com $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, quantificou-se a concentração de OH

ácidos remanescentes após a inserção de Mo em ZSM-5. Observou-se que, no caso de Si:Al igual a 15, ocorreu a eliminação de 2 mol de OH por cada mol de Mo incorporado, válido até uma concentração em peso de 4 % de Mo no suporte. No entanto, quando a Si:Al foi aumentada para 40, até 2 % de Mo, eliminou-se 1 mol de OH por mol de Mo, e entre 2 e 4 % substituiriam apenas 0,5 mol de OH por cada mol de Mo. Na interpretação destes autores, no caso de concentração alta de sítios ácidos, o Mo formaria uma estrutura monomérica bidentada, em ligação de tipo ponte com dois sítios ácidos próximos. Logo, à medida que diminui a disponibilidade de sítios suficientemente próximos, a estrutura dimérica monodentada seria formada para ligar sítios mais afastados.

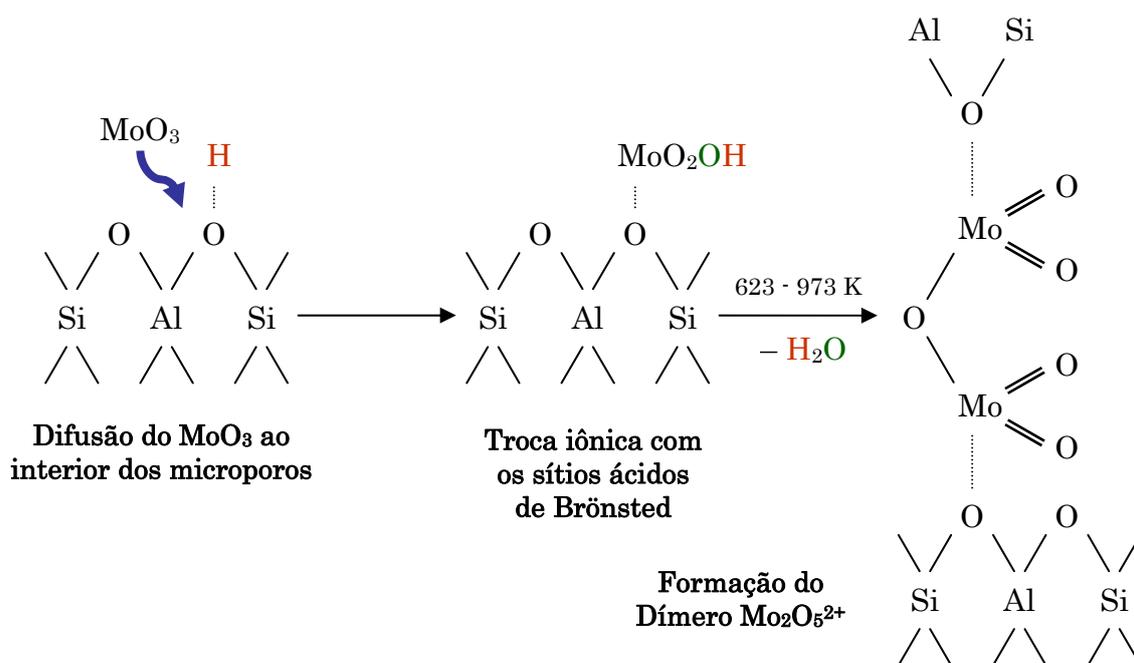


Figura II-3: Interação Mo – suporte. Formação do dímero Mo₂O₅²⁺ durante a troca iônica com os sítios ácidos da zeólita (KIM et al., 2000).

Em síntese, com relações Mo:Al nominais na faixa de 0,4 e com temperaturas de calcinação ao redor de 823 K, consegue-se uma dispersão muito boa do Mo nos canais da zeólita, maximizando a sua ação catalítica.

II.3. Métodos e Materiais

II.3.1. Síntese do Catalisador

II.3.1.1 Suporte ZSM-5

O suporte ZSM-5 material foi fornecido pela FCC S.A. (lote PP 1836), através do CENPES/Petrobras, na forma protônica. Confirmado o baixo teor de Na através de FRX, foi utilizado diretamente na síntese do catalisador, após secagem a 120°C.

II.3.1.2 Incorporação da Fase Metálica

Utilizou-se a técnica de impregnação úmida, dosando-se uma solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (contendo a quantidade nominal de Mo) à razão de $10 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ de suporte. A suspensão foi mantida sob agitação durante 4 h a temperatura ambiente e foi secada sob vácuo a 70°C.

Para efetuar a troca iônica descrita na Seção II.2.2, o sólido seco foi colocado em cápsula e calcinado em atmosfera estática de ar a 823 K durante 18 h, tempo suficiente para promover uma dispersão adequada do Mo ao longo da superfície microporosa do suporte (LIU et al., 2005).

Os teores nominais de Mo foram calculados com base nas relações Mo:Al desejadas: 0,12; 0,25 e 0,40 (codificação das amostras: $x\text{Mo}$, onde x é a relação Mo:Al nominal). Para uma relação Si:Al global de 12,8 estes valores correspondem-se a uma concentração mássica de 1,4; 2,9 e 4,4 % de Mo.

II.3.2. Caracterização do Catalisador

II.3.2.1 Identificação da Fase Cristalina por Difração de Raios X

Utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com fonte de radiação CuK e filtro de Ni. Os difratogramas foram registrados com ângulo de varredura (2θ) entre 5° e 50°, a intervalos de 0,01° e 2 s de tempo de amos-

tagem. O suporte original foi submetido às mesmas condições de calcinação que os catalisadores impregnados com Mo.

II.3.2.2 Composição Química Elementar

O teor de Si, Al, Mo e outras impurezas metálicas (Na, Fe) foi realizado por espectroscopia de fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku (modelo RIX 3100, com tubo gerador de RX de Rh). A análise das amostras empastilhadas foi realizada sem nenhum tratamento adicional.

II.3.2.3 Determinação de Sítios Ácidos por TPD-NH₃

Em cada determinação foram utilizados 150 mg de amostra, submetidos a um pré-tratamento com He durante 1 h (30 cm³·min⁻¹, 10 K·min⁻¹) a 673 K. Uma vez resfriada, a amostra foi saturada com NH₃ a 423 K, utilizando-se uma mistura 4 % NH₃/He (30 cm³·min⁻¹) durante 30 min. Logo, purgou-se o excesso de NH₃ fisissorvida com He a 423 K durante 1 h, até estabilização da linha de base. Finalmente, foi efetuada a dessorção a temperatura programada sob fluxo de He (60 cm³·min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 K·min⁻¹ até 873 K. O detector utilizado foi um espectrômetro de massas quadrupolar Prisma (Balzers), acompanhando-se a intensidade do fragmento com m/e 15.

II.3.2.4 Determinação de Área Específica e Volume de Poros

Foi utilizada uma unidade ASAP 2000 (Micromeritics), visando a analisar as propriedades texturais do suporte. Uma amostra de aproximadamente 250 mg foi submetida a aquecimento em vácuo (0,005 torr) a 673 K durante 4 h para remoção de água adsorvida. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas a 77 K para valores entre 0,001 e 0,993 de pressão relativa à pressão de saturação naquela temperatura, $P \cdot (P_{sat})^{-1}$.

A área específica foi estimada a partir da linearização do modelo BET $\left(\left(V_{N_2,ads}\right)_{CNPT} \left(P_{sat} \cdot P^{-1} - 1\right)\right)^{-1}$ em função de $P \cdot (P_{sat})^{-1}$, utilizando-se os valores de pressão relativa entre 0,06 e 0,22 (BRUNAUER et al., 1938). Para os cálculos, adotou-se uma área ocupada de 0,162 nm² por molécula de N₂ adsorvida. O volume específico e distribuição do diâmetro de microporos foram estimados pelo método BHJ (BARRETT et al., 1951).

II.3.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al e ²⁹Si.

Os espectros foram adquiridos mediante um espectrômetro Bruker (modelo DRX-300) sob um campo de 7,05 Tesla. O diâmetro da sonda e do rotor (com tampa de kel-F) foi de 4 mm. Outras condições específicas de cada análise são mostradas na Tabela II-1. A seqüência de pulsos utilizada permitiu estimar a distribuição quantitativa das espécies identificadas em cada ambiente químico.

II.3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Adsorção de Piridina

Os espectros foram coletados em um espectrômetro FT-IR Nicolet (modelo Magna 760), utilizando detector DTGS-CsI com janela utilizada fluoreto de cálcio. Os espectros possuem uma resolução de 4 cm⁻¹ e cada varredura é composta por 64 leituras. Para elaboração das pastilhas auto-suportadas (14 mm, 10 – 14 mg), utilizou-se uma fração com tamanho de partícula menor a 44 µm, prensando-se o material sob 1000 kgf·cm⁻² de pressão.

O protocolo de análise inicia-se com o pré-tratamento da amostra no vácuo (10⁻⁶ mbar) a 743 K (10 K·min⁻¹) por 3 horas, para remover a água adsorvida. Em seguida, dosa-se piridina (1 Torr) na amostra na temperatura ambiente durante aproximadamente 5 min, até atingir o equilíbrio de adsorção. Finalmente, a piridina é dessorvida sob vácuo (10⁻⁶ mbar) a 523 K durante 2 horas.

Tabela II-1. Condições de aquisição dos espectros de RMN ^{27}Al e ^{29}Si do suporte e dos catalisadores com Mo.

Parâmetro	RMN ^{27}Al	RMN ^{29}Si
Seqüência de pulsos	pulso simples ($\pi/6$)	pulso simples ($\pi/2$)
Velocidade de rotação (kHz)	7	4
Intervalo entre os pulsos (s)	0,3	60
Número de acumulações	3000	1000
Referência (ppm)	AlCl_3 (0,0)	Caulinita (-91,5)

II.3.2.7 Termogravimetria a Temperatura Programada

Este ensaio foi realizado para determinar o teor de umidade nos catalisadores, e assim corrigir as massas pesadas. Foi utilizada uma termobalança TG 8110 (Rigaku), registrando-se a perda de massa sob fluxo de ar ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) da temperatura ambiente até 1273 K.

II.4. Resultados Obtidos

II.4.1.1 Difração de Raios X

Tal como mostrado na Figura II-4, o difratograma raios X confirmou a identidade da fase ZSM-5. Como referência, inclui-se o difratograma simulado da estrutura MFI, com os planos cristalinos de maior intensidade em destaque.

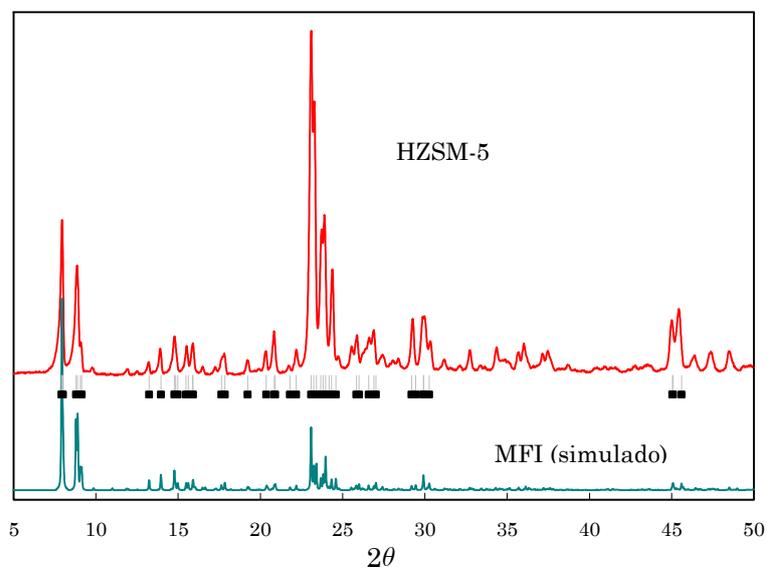


Figura II-4. Difractogramas de raios X do suporte HZSM-5.

Para a faixa de teores de Mo utilizados, não foram observados os picos característicos do MoO_3 , denotando uma boa dispersão da fase metálica, como relatado por outros autores para teores menores que 5 % (CHEN et al., 1995). Por outro lado, observou-se uma diminuição da intensidade dos picos do suporte nos catalisadores impregnados com Mo. Na Figura II-5 é detalhada a região dos difratogramas com ângulo 2θ entre $7,5^\circ$ e $9,5^\circ$, onde se observa uma redução sistemática da cristalinidade do suporte com o aumento do teor de Mo na amostra.

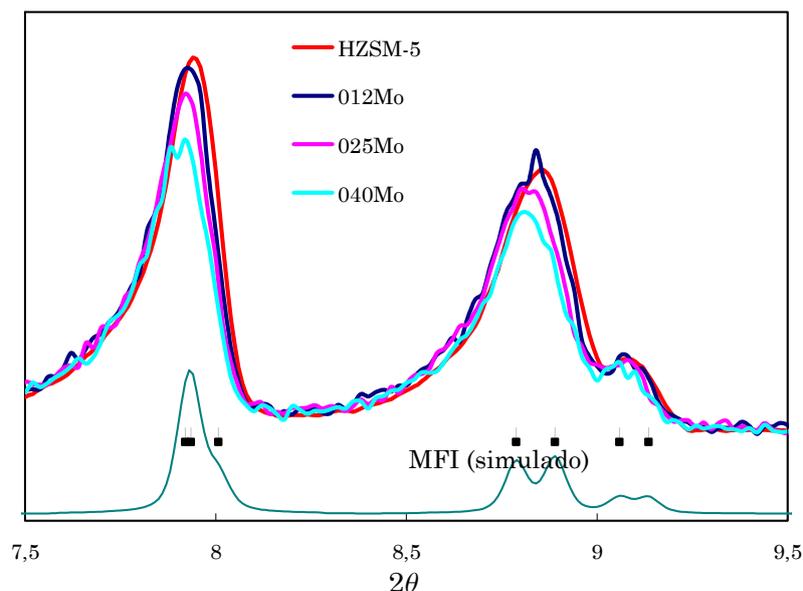


Figura II-5. Comparação dos difratogramas dos catalisadores impregnados com diferentes valores de Mo:Al.

II.4.1.2 Composição Elementar Global

Os resultados das análises por FRX são mostrados na Tabela II-2. Para as amostras com menor teor de Mo (012Mo e 025Mo), o teor global medido após a calcinação foi próximo ao valor nominal. Já no caso da amostra 040Mo, houve uma perda por sublimação de 15 % do Mo inicialmente impregnado. A razão molar global de entre Si e Al não variou significativamente, situando-se entorno de 12,7.

Tabela II-2. Análise elementar dos catalisadores por fluorescência de raios X.

Amostra	Si/Al	Mo/Al	% Mo (em massa)
HZSM-5	12,5	-	-
012Mo	13,0	0,122	1,39
025Mo	12,4	0,236	2,65
040Mo	12,8	0,336	3,73

II.4.1.3 Área Específica e Volume de Poros

As propriedades texturais do suporte e dos catalisadores são resumidas na Tabela II-3. Na Figura II-6 mostra-se a isoterma de adsorção – dessorção de N₂ sobre o suporte. Não se observam diferenças significativas de área BET e o de volume de microporos entre os catalisadores 012Mo e 025Mo e o suporte original. Para a amostra 040Mo, notou-se uma leve diminuição em ambos os parâmetros texturais.

Tabela II-3. Propriedades texturais do suporte HZSM-5.

Amostra	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Área de Microporos (m ² ·g ⁻¹)	Volume de Microporos (cm ³ ·g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ ·g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poro (nm)
ZSM-5	303	293	0,138	0,164	21,6
012Mo	311	301	0,145		
025Mo	308	302	0,145		
034Mo	290	268	0,130		

II.4.1.4 Caracterização dos Sítios Ácidos

Da redução do sinal a -108 ppm nos espectros de ²⁹Si, correspondente ao ambiente químico Si(1Al), é possível deduzir que parte do Al inicialmente presente na rede cristalina foi expulso da mesma ao introduzir o Mo. (Figura II-7).

Enquanto que o suporte apresenta apenas Al em coordenação tetraédrica (55,1 ppm), a formação de espécies com Al octaédrico (0 ppm) torna-se evidente nas amostras contendo Mo. Esta última banda está associada aos compostos de Al extra-rede. Contudo, devido à elevada relação ruído/sinal destes espectros, uma estimativa confiável da fração de Al extraída da rede não pode ser obtida (Figura II-8).

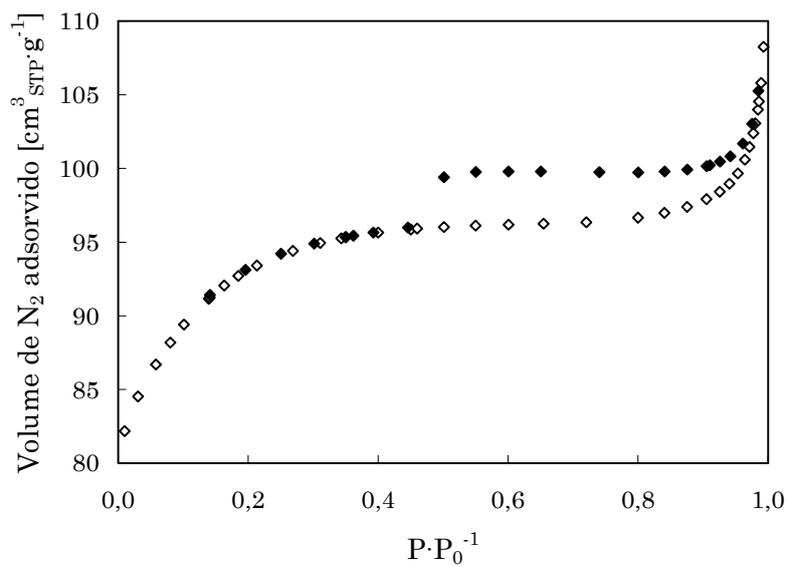


Figura II-6. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ da HZSM-5

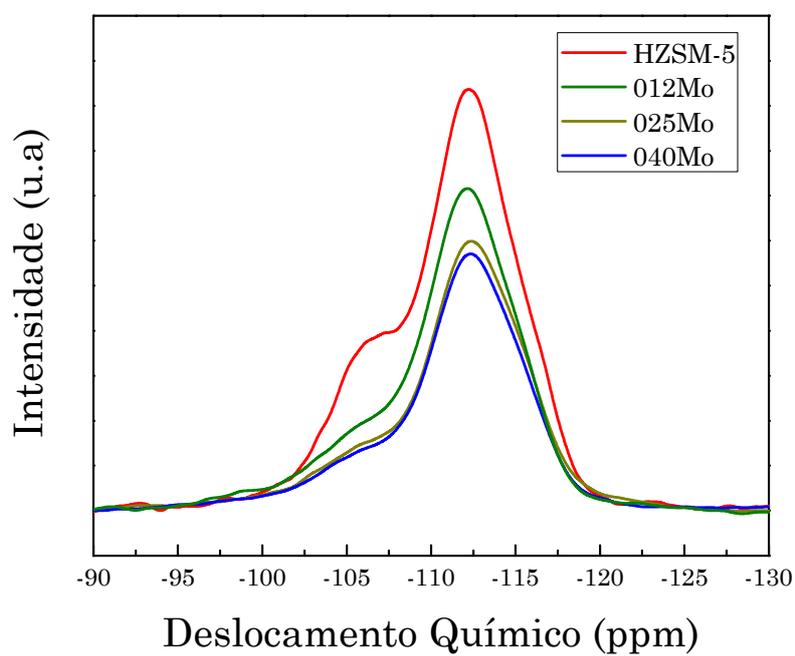


Figura II-7. Espectro de RMN do ²⁹Si.

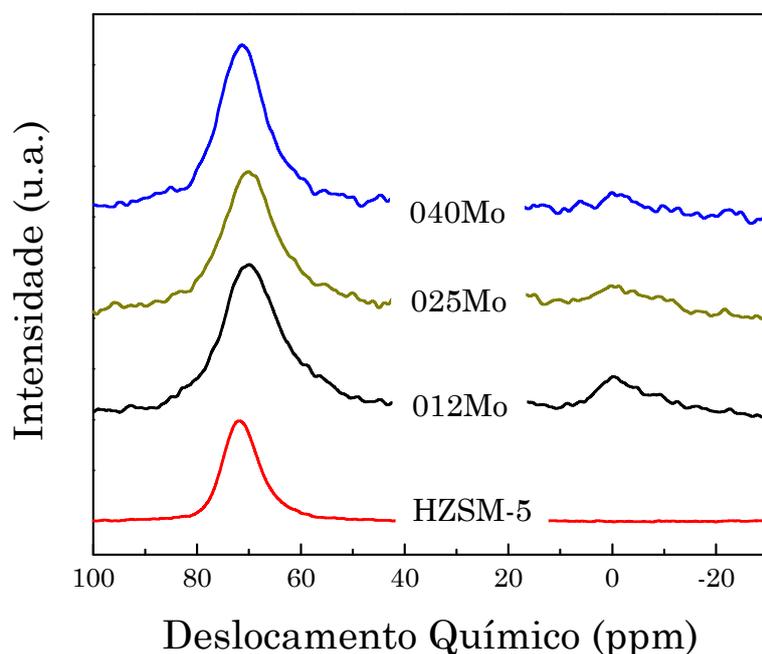


Figura II-8. Espectro de RMN do ^{27}Al .

Os espectros de FTIR na região das hidroxilas estruturais também confirmam a eliminação de sítios ácidos de Brønsted do suporte (3606 cm^{-1}), e sua transformação em sítios ácidos de Lewis por extração de Al da rede (3654 cm^{-1}), nos catalisadores calcinados (Figura II-9). Em relação à adsorção de piridina, na Figura II-10 nota-se claramente a diminuição da intensidade da banda correspondente aos sítios ácidos de Brønsted, onde é formado o íon piridinium (1545 cm^{-1}), e o aumento moderado das bandas associadas à coordenação da piridina com os sítios ácidos de Lewis (1456 cm^{-1}), à medida que aumenta o teor de Mo.

Em consonância com os resultados de RMN de ^{27}Al e de FTIR com adsorção de piridina, a TPD- NH_3 refletem também a transformação de sítios ácidos fortes, do tipo de Brønsted, em sítios mais fracos, do tipo de Lewis (Figura II-11). No suporte original, a maior parte do NH_3 é dessorvido em altas temperaturas, com um máximo em 735 K . Por outro lado, nos catalisadores contendo Mo, a NH_3 é dessorvida a temperaturas menores, aumentando-se a fração de sítios de Lewis em relação aos sítios de Brønsted.

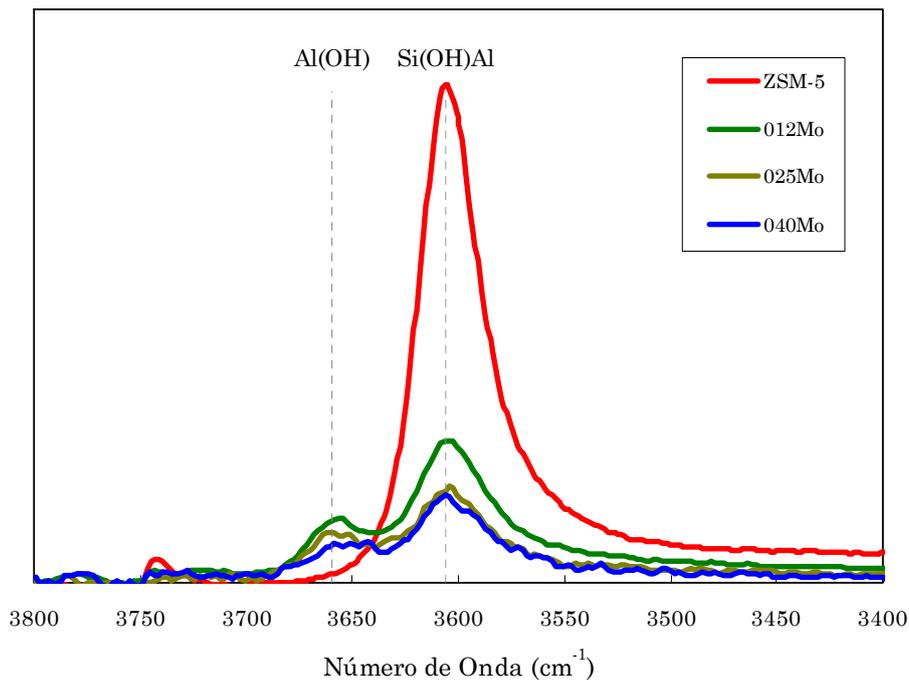


Figura II-9. Espectro de FTIR na região das hidroxilas estruturais.

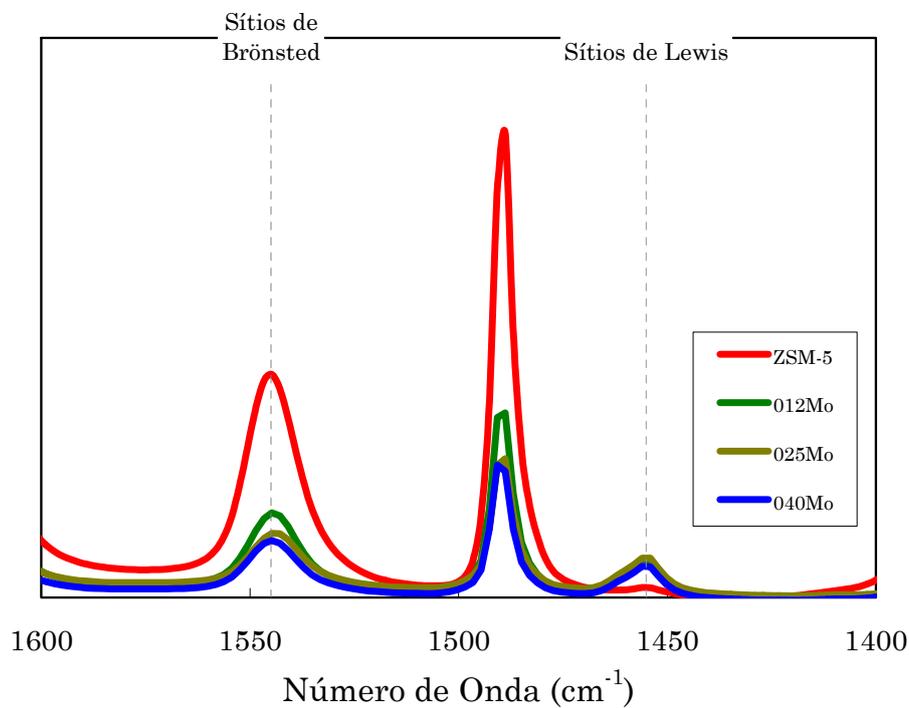


Figura II-10. Espectro de FTIR após dessorção da piridina a 250°C.

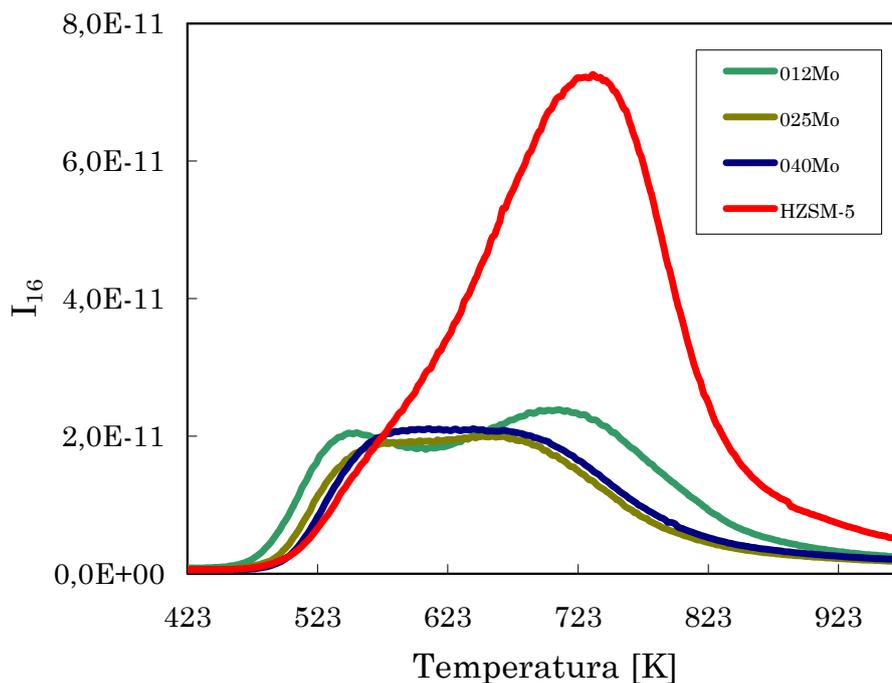


Figura II-11. TPD de NH₃ do suporte HZSM-5 e catalisadores de Mo/ZSM-5

II.4.1.5 Teor de Umidade dos Catalisadores

Na Figura II-12 mostra-se a perda de umidade nos catalisadores calcinados, que ocorre a temperaturas inferiores a 773 K. O valor umidade manteve-se entre 7,7 (025Mo) e 9,9 % (HZSM-5) em massa. Acima de 1100 K observa-se uma nova perda de massa, tanto nas amostras impregnadas com Mo como para o suporte. Em ambos os casos, a desidroxilação térmica do suporte elimina água da estrutura cristalina. No suporte impregnado, a volatilização do Mo também em um fator que incide na perda de massa a temperaturas elevadas.

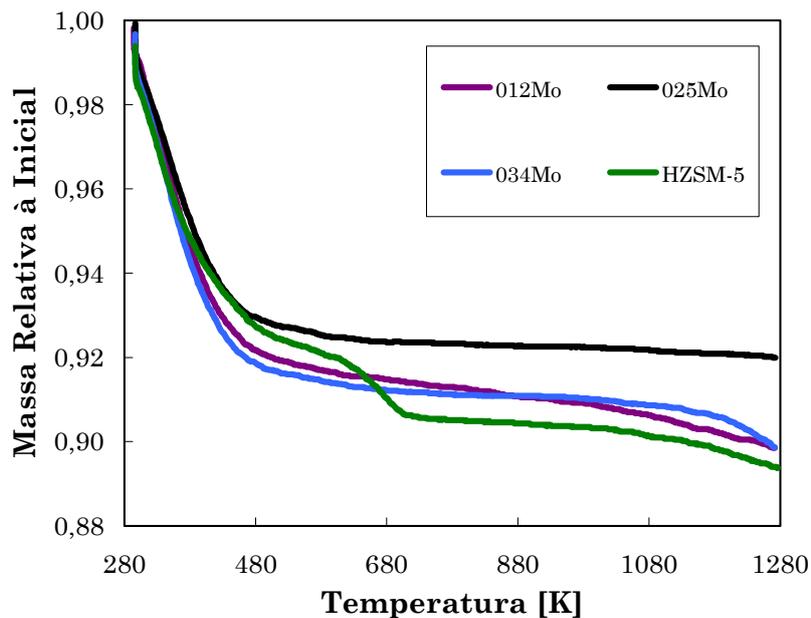


Figura II-12. Termogravimetria em atmosfera inerte do suporte HZSM-5 e catalisadores de Mo/ZSM-5

II.5. Conclusões

Os resultados da caracterização dos materiais sintetizados são compatíveis com os resultados da literatura em diferentes aspectos. Primeiramente, verifica-se o Mo interage fortemente com o suporte, reduzindo a acidez de Brønsted residual deste último a valores muito baixos. Além da troca iônica com o Mo, parte dos sítios ácidos é perdida por expulsão de Al para fora da rede cristalina do suporte, como sugere o surgimento de bandas de Al em coordenação octaédrica e a diminuição da razão Si/Al de rede. A introdução de Mo provoca, também, a redução da cristalinidade do suporte por DRX, em particular para teor mais levado utilizado (3,7 %). As propriedades texturais (área específica e volume de microporos) não são, porém, afetadas significativamente pelo processo de troca iônica com Mo.

Capítulo III: PRÉ-TRATAMENTO DO CATALISADOR E FORMAÇÃO DA FASE ATIVA

Um período de indução, ou ativação, precede à formação de hidrocarbonetos durante o contato inicial do catalisador com a carga de CH_4 . Este processo pode ser caracterizado por duas etapas, onde primeiramente o estado de oxidação do Mo suportado é reduzido e, posteriormente, transformado em carbeto (MA et al., 2000). Este fenômeno foi observado não apenas em catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$, mas também sobre outros suportes, tais como SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 (SOLYMOSI et al., 1995). O resultado final é a eliminação estequiométrica de 2,5 átomo-grama de O por átomo-grama de Mo, na forma de H_2O e CO_x (KIM et al., 2000).

O primeiro estágio consiste, então, na redução de Mo^{6+} em Mo^{4+} , com evolução de H_2O e CO_2 , sem quantidades significativas de H_2 e completa ausência de hidrocarbonetos aromáticos. Em seguida, ocorre a carburação da fase metálica reduzida, com formação predominante de H_2 e CO e, em menor intensidade, CO_2 e H_2O (LI et al., 2000). O processo global é mostrado na Figura III-1.

Experimentos de ativação isotérmica, a 950 K, co-alimentando os produtos gasosos da redução – carburação, mostraram que, no caso de CO_2 e H_2O , o processo é completamente inibido acima de uma determinada relação $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ou $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ (LACHEEN e IGLESIA, 2005). O tratamento com H_2 , no entanto, elimina aproximadamente 1 átomo-grama de O por átomo-grama de Mo na forma de H_2O , verificando a hipótese da redução de Mo^{6+} em Mo^{4+} . Se o pré-tratamento for feito com CO , observa-se a evolução de CO_2 ; quando a alimentação é trocada por CH_4 , não há atraso na evolução do benzeno, fato explicável pela carburação parcial do Mo por ação do CO .

Outro aspecto destacável do processo de carburação é seu caráter autocatalítico (LACHEEN e IGLESIA, 2005). Inicialmente, os sítios metálicos do catalisador são transformados em carbeto por ação do CH_4 . Os sítios ativos resultantes facilitam a dimerização do CH_4 em C_2H_4 , que por sua vez é um

agente carburante muito mais efetivo que o próprio CH_4 . Observa-se experimentalmente uma primeira fase de crescimento na taxa de geração de CO até um ponto de inflexão e finalmente um máximo, que sinaliza o princípio do esgotamento dos sítios metálicos não carburados. Simultaneamente, C_2H_4 pode ser alvo de aromatização nos sítios ácidos de Brønsted do suporte, hipótese que explicaria a presença de produtos aromáticos no efluente do reator quando ainda não estiver completada a carburação.

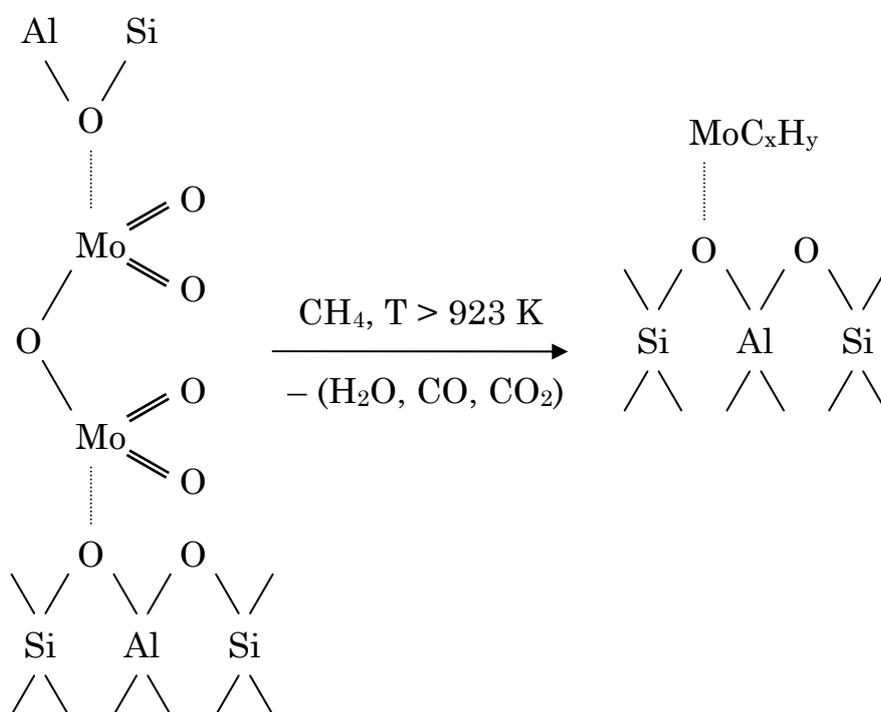


Figura III-1. Reação de formação dos sítios ativos metálicos por carburação das espécies $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ no interior dos canais da zeólita (LI et al., 2000)

Em relação à estrutura do sítio metálico após a carburação, estudos por XAS e EXAFS sugerem que no interior dos canais da zeólita o Mo apresenta ligações com O, C (e, presumivelmente, H) na sua esfera de coordenação (LI et al., 2000). Conseqüentemente, seria melhor considerar os sítios ativos como um hidroxycarbeto (MoOH_yC_z), sendo que a ligação $\text{Mo}-\text{O}$ corresponderia à ancoragem do Mo ao suporte, como foi mostrado na Figura

III-1. Os espectros de XPS na região C1s e Mo3d_{5/2} mostram bandas características de energia de ligação semelhantes às do Mo₂C (282,8 e 227,9 eV, respectivamente), confirmando o caráter carbídico do carbono depositado (WANG et al., 1997a), assim como a redução do Mo⁶⁺. Este modelo de sítio é compatível com as observações de FT-IR estrutural e com adsorção de moléculas sonda (OVARI e SOLYMOSI, 2004) e ¹H MAS NMR (SU et al., 2002), que não detectaram o ressurgimento das bandas correspondentes aos sítios ácidos de Brønsted após a carburação. Contrariamente, alguns autores afirmaram que estes sítios poderiam ser regenerados após a carburação, atribuindo-lhes o aumento na quantidade medida de OH trocáveis com D₂, em relação ao catalisador calcinado e não carburado (DING et al., 2001).

O principal inconveniente em se utilizar CH₄ puro para a ativação reside na deposição simultânea de carbono grafítico, não associado quimicamente ao Mo. Uma alternativa para reduzir esta formação prematura de coque consiste em reduzir a severidade do processo de ativação; isto é, introduzir H₂ junto com o CH₄ e reduzir a temperatura do pré-tratamento. Pensando-se agora na análise cinética da reação, seria desejável obter uma fase metálica de máxima atividade (carburação completa) e livre de depósitos de coque, cujos precursores são os próprios produtos da reação de aromatização. Logo, interesse é focado em desenvolver um protocolo de pré-tratamento que minimize as reações que conduzem à formação de coque, porém sem afetar sua capacidade para completar a redução e carburação dos sítios metálicos.

O objetivo deste capítulo é analisar os resultados obtidos ao se variar a temperatura, tempo espacial e composição da mistura carburante sobre catalisadores de Mo/HZSM-5.

III.1. Metodologia

III.1.1. Materiais

Os catalisadores utilizados foram caracterizados na Seção II, sendo constituídos por MoO₃ suportado em HZSM-5. O suporte apresentou uma

relação Si:Al igual a 12,5 e teores de 1,4 , 2,7 e 3,8 % de Mo em base mássica. O sólido empastilhado foi triturado e peneirado na faixa com diâmetro entre 215 μm e 425 μm . O catalisador com 3,8 % de Mo foi o mais ativo dentre os testados durante a TPC e, por isto, foi escolhido para executar os testes de carburação isotérmica.

III.1.2. Unidade Multipropósito

Para a realização dos testes foi utilizada uma unidade multipropósito, cujo esquema é mostrado na Figura III-2. Basicamente, consiste em uma seção de admissão e mistura de gases, constituída por quatro controladores de vazão mássica MKS (modelo 1179A) e um arranjo de válvulas através das quais se alimenta o reator contendo o catalisador. Um programador de temperatura Therma (modelo TH 2031) controla a temperatura da parede externa do reator, utilizando-se como sensor um termopar tipo K.

O dispositivo analítico utilizado para a análise da corrente efluente foi um espectrômetro de massas Balzers Prisma (modelo QME 200) e acompanharam-se os fragmentos com m/e : 2 (H_2); 4 (He); 16 (CH_4); 18 (H_2O); 25, 26 e 27 (C_2H_4 e C_2H_6); 28 (C_2H_4 e CO); 44 (CO_2) e 78 (C_6H_6), completando-se uma varredura do espectro a cada 2,8 s.

III.1.3. Carburação a Temperatura Programada (TPC)

Com objetivo de determinar a faixa apropriada de temperatura para o pré-tratamento, foi executado um ensaio de carburação a temperatura programada sobre uma amostra de 150 mg de catalisador em contato com uma mistura de CH_4 contendo 10 % He (tempo espacial 3,0 $\text{s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$, definido por $\tau \equiv m_{\text{cat}} \cdot (Q_{T,e})^{-1}$). O programa de temperatura estendeu-se da temperatura ambiente até 1273 K (10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$). Esta amostra foi pré-tratada em fluxo He (50 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) durante 30 minutos a 773 K para remoção de água adsorvida.

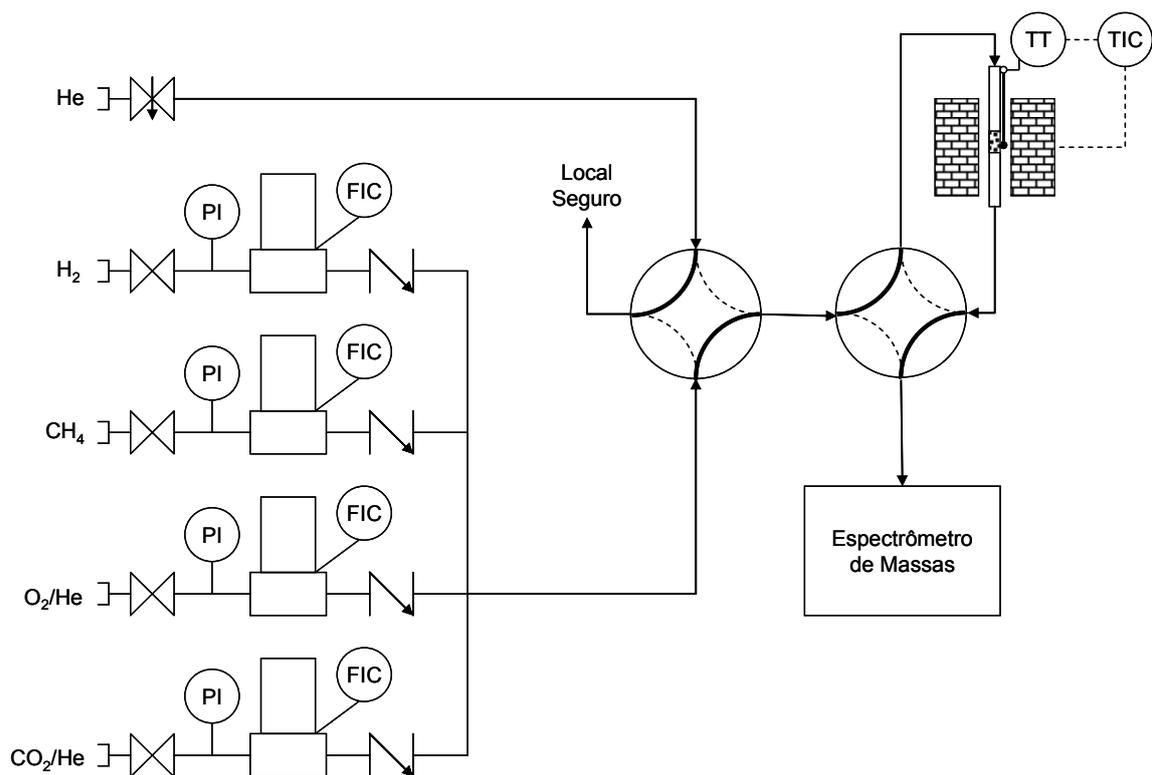


Figura III-2. Esquema da unidade multipróposito utilizada nos testes de carburação.

III.1.4. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

Foi realizada *in situ* sobre algumas amostras, visando a quantificar o teor de coque. Para isto, passaram-se $90 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de uma mistura contendo 20 % de O_2 em He, da temperatura ambiente até 1023 K. O fragmento I_{28} foi corrigido subtraindo-se a contribuição do CO_2 (11,0 % do valor do fragmento I_{44}). O cálculo da quantidade total de carbono no coque foi baseado na calibração de CO e CO_2 em relação ao He (I_4), aplicando-se o seguinte balanço de massa:

$$q_C = Q_{\text{He}} \int_0^{t_f} \left(\alpha_{\text{CO}_2} \frac{I_{44}}{I_4} + \alpha_{\text{CO}} \frac{(I_{28} - 0,11 \cdot I_{44})}{I_4} \right) dt \quad (\text{III.1})$$

Os fatores de calibração foram estimados a partir de misturas padrão (10 % CO₂/He e 5 % CO/He), obtendo-se $\alpha_{\text{CO}_2} = 0,389$ e $\alpha_{\text{CO}} = 0,359$.

III.1.5. Carburação Isotérmica

Tipicamente, o catalisador foi aquecido sob uma corrente de He (50 cm³·min⁻¹) até a temperatura de carburação e, ao se estabilizar no patamar desejado, foi aplicado um degrau na composição da alimentação, passando-se do gás inerte para a mistura carburante. O sinal I₄₀, correspondente ao argônio, foi utilizado como referência da resposta dinâmica do sistema. O tempo morto do sinal registrado no espectrômetro de massas, para uma vazão de 20 cm³·min⁻¹, foi de aproximadamente 20 s.

O efeito da temperatura foi analisado para uma relação fixa H₂:CH₄ de 3:1 e um tempo espacial de 3,0 s·mg·μmol⁻¹, em três níveis de temperatura: 990, 970 e 930 K.

O efeito da razão molar H₂:CH₄ foi estudado em três níveis: 3:1; 1:1 e 1:3, mantendo-se constantes a temperatura em 990 K e o tempo espacial em 3,0 s·mg·μmol⁻¹.

O efeito do tempo espacial da alimentação na formação da fase ativa foi pesquisado variando-se a vazão molar da mistura carburante, para uma massa fixa de catalisador, até atingir os valores de 1,5 e 3,0 s·mg·μmol⁻¹, mantendo-se constante a temperatura em 990 K e a relação H₂:CH₄ de 1:1 na alimentação.

Resultados preliminares mostraram que a taxa de geração dos produtos de oxidação do CH₄ (CO, CO₂ e H₂O) torna-se desprezível após 45 min de ter iniciado o pré-tratamento. Logo, esta duração foi escolhida para execução de todos os testes.

Os testes catalíticos, após a carburação, foram realizados a 990 K e 103 kPa de pressão total, alimentando-se uma mistura 10 % Ar em CH₄ sobre

100 mg de catalisador, com um tempo espacial de $3,0 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ durante 30 min.

III.2. Resultados Obtidos e Discussão

III.2.1. Carburacão a Temperatura Programada (TPC)

Os perfis das diferentes espécies químicas são mostrados na Figura III-3 (produtos de oxidação do CH_4 : CO , CO_2 e H_2O) e Figura III-4 (produto de desidroaromatização do CH_4 : H_2 , $\text{C}_2\text{'s}$ e C_6H_6).

O processo de carburacão tem início a partir de 850 K, com evolução simultânea de CO , CO_2 e H_2O , atingindo-se picos de produção em 930 K (CO_2), 938 K (CO) e 945 K (H_2O). Estes produtos, relacionados com a redução e carburacão do Mo por parte do CH_4 , participam também de das reações de reforma com o próprio CH_4 (LIU et al., 2002b). Dado que este meio é rico em CH_4 , este sistema de reações encontra-se deslocado para a formação de H_2 e CO em detrimento de CO_2 e H_2O . Inicialmente, a H_2O é formada junto com os CO_x . Entretanto, após atingir o pico de produção de CO_x , a geração de H_2O decai lentamente. Esta quantidade extra de água poderia ter como origem: a) a redução progressiva do carbeto de Mo para o estado metálico por ação do H_2 presente na mistura reacional; e b) a desidroxilação do suporte. O primeiro caso não é muito provável, dado que a temperatura reportada para o início da redução de Mo^{4+} para Mo^0 sob ação do H_2 é 1223 K (BORRY e IGLESIA, 1997). Por outro lado, é conhecido que a HZSM-5 sofre desidroxilação térmica a partir de 750 K em alto vácuo (MIHÁLYI e BEYER, 2001); nas condições de operação aqui utilizadas, a evolução de água do suporte foi constatada acima de 973 K (BORRY, 2000).

Coincidentemente com o pico de CO_x , tem-se o pico de H_2 produzido nas reações de reforma e decomposição do CH_4 . Completada a carburacão, a taxa de formação de H_2 cai momentaneamente, até que a sua intensidade volta a crescer por causa das reações de desidroaromatização. Esta tendência mantém-se enquanto houver formação de $\text{C}_2\text{'s}$ e aromáticos.

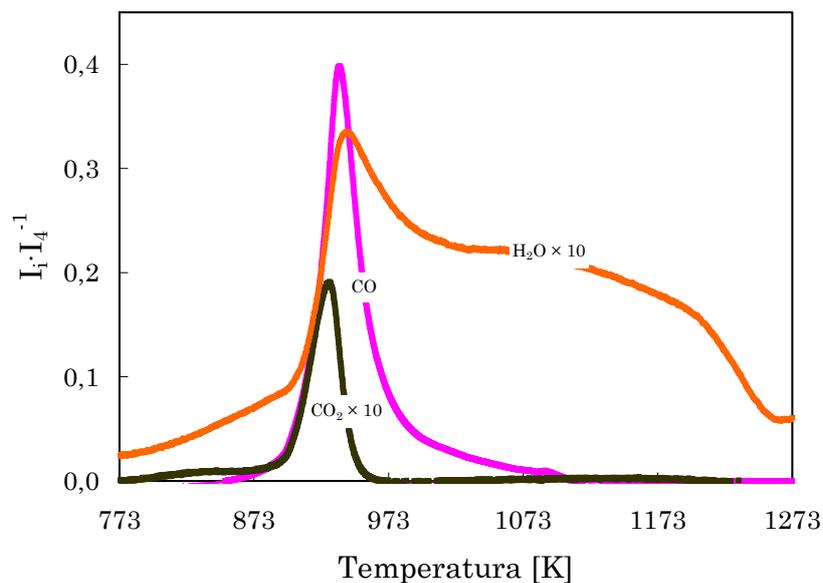


Figura III-3. Perfis de formação de produtos de oxidação do CH₄: CO, CO₂ e H₂O, durante a TPC (3,0 s·mg·μmol⁻¹ CH₄; 10 K·min⁻¹).

O comportamento do C₆H₆ é descrito por uma taxa de formação crescente a partir de 915 K até 1100 K, instante em atinge o valor máximo; a partir deste ponto, a taxa decresce bruscamente e o catalisador torna-se completamente inativo ao chegar em 1250 K. Com tendência semelhante, a formação C₂'s apresenta uma sobrevida algo maior, porém é também marcada por um máximo em 1190 K. Chamativamente, a produção conjunta de C₂'s e H₂ é retomada a partir de 1255 K, provavelmente através de um mecanismo de ativação térmica, dado que nestas condições o catalisador perdeu completamente a sua atividade.

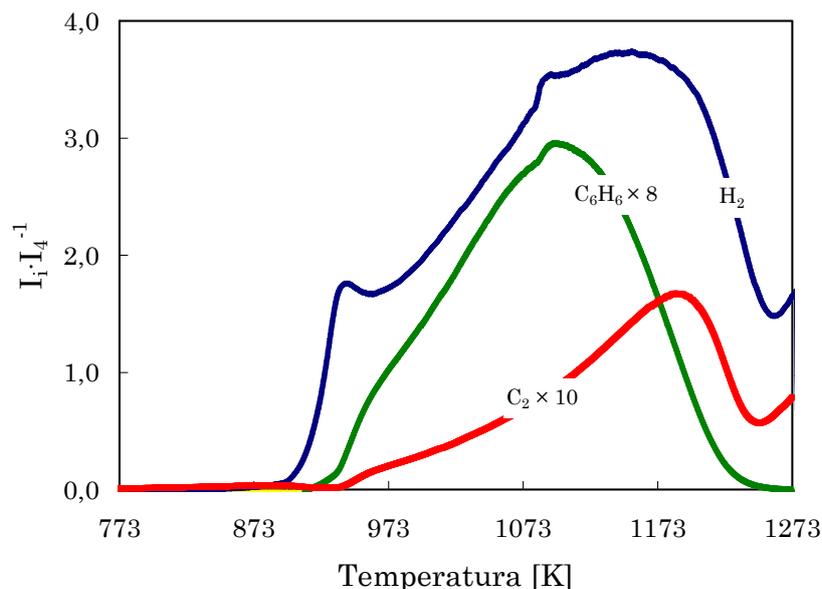


Figura III-4. Perfis de formação de produtos desidroaromatização do CH₄: H₂, C₂s e C₆H₆, durante a TPC (3,0 s·mg·μmol⁻¹ CH₄; 10 K·min⁻¹).

Finalizada a TPC, a amostra foi submetida a uma TPO in situ para quantificar o teor de coque depositado. Na Figura III-5 mostra-se o perfil de CO_x durante a queima de coque, assim como uma curva identificando qualitativamente a água produzida durante a combustão. O valor calculado foi de 13,5 μmol de C por mg (aproximadamente, 13,9 % de C em base mássica), um valor extramente elevado considerando-se que metade desse valor determina uma extensa desativação nas condições testadas Seção V.3.4 (980 K; 11 s·mg·μmol⁻¹ de CH₄).

III.2.2. Carburação Isotérmica

III.2.2.1 Efeito da Temperatura de Carburação

O CO, principal produto durante a etapa de carburação, é gerado rapidamente após o contato do catalisador com a mistura carburante (Figura

III-6a), sendo a taxa de geração de CO uma inferência da taxa de carburação do Mo.

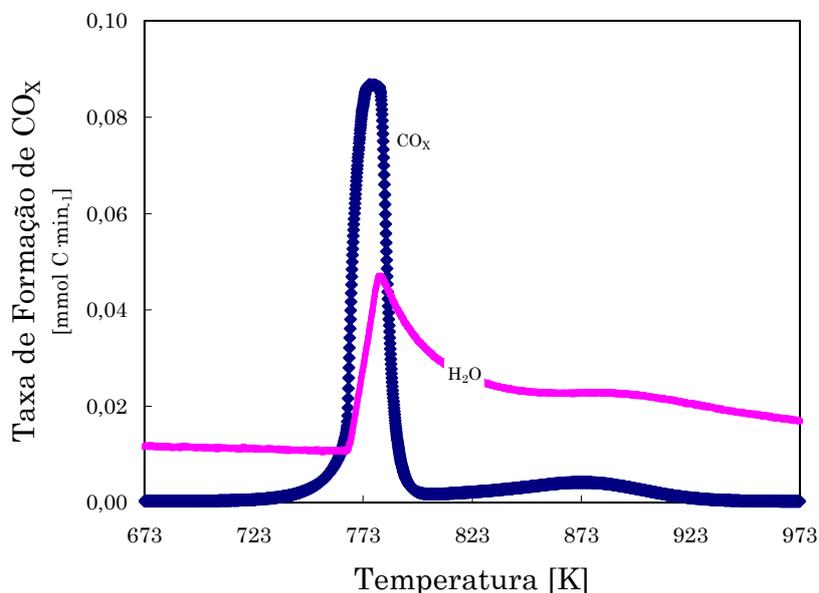


Figura III-5. TPO do catalisador após a TPC ($90 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 20 % O_2/He ; $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). A curva da água é qualitativa.

Observa-se que uma maior temperatura não apenas aumenta o valor da taxa de carburação, como também o faz com a quantidade total de CO formada. Nota-se, aliás, que a maior parte do CO é produzida nos primeiros 5 min de contato entre o catalisador e a mistura carburante. O CO_2 (fragmento 44) exibe uma tendência semelhante ao CO, porém com uma intensidade duas ordens de grandeza menor que a daquele (Figura III-6b).

Estes resultados sugerem a carburação incompleta do Mo na etapa de pré-tratamento, particularmente a temperaturas menores que 990 K, com a mistura carburante utilizada (25 % H_2). Este processo só é completo após o contato entre o catalisador pré-tratado e uma corrente mais concentrada em CH_4 . Desta forma, logo no início da reação com CH_4 , uma maior quantidade de CO é gerada no catalisador pré-tratado na temperatura mais baixa (930 K; Figura III-7). Concomitantemente, H_2 é produzido sem uma produção

comparável de hidrocarbonetos aromáticos, cujo máximo ocorre alguns minutos mais tarde. Isto pode ser um indício de uma deposição inicial de coque, tanto mais acentuada quanto menor o grau de redução de Mo.

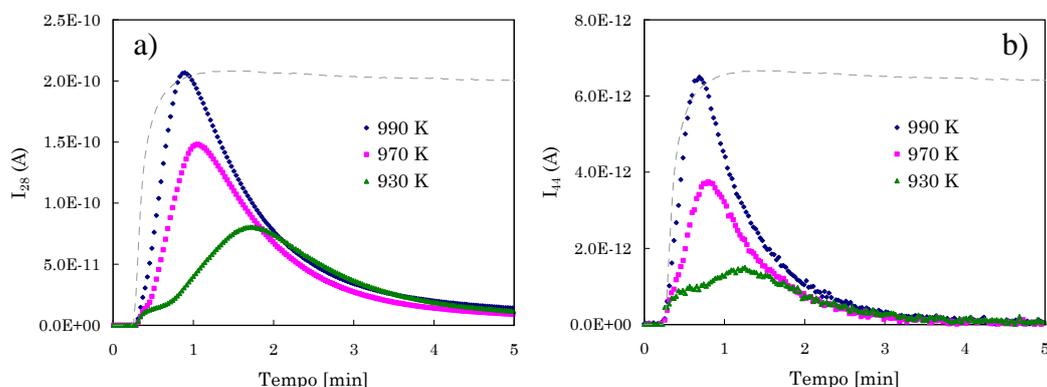


Figura III-6. Perfis de formação de: a) CO; e b) CO₂ durante o pré-tratamento (25 % H₂; 3,0 s·mg·μmol⁻¹), em função da temperatura de pré-tratamento.

O efeito da variável analisada sobre o desempenho catalítico a 990 K pode ser visto na Figura III-8. Apesar das diferenças encontradas durante o pré-tratamento e nos primeiros minutos de reação, o desempenho para os três casos analisados não varia significativamente. Em relação ao C₆H₆, o pré-tratamento a 970 K ou 990 K conduz a idênticos resultados; a carburação a 930 K apresenta um pequeno atraso para chegar à taxa de produção máxima de C₆H₆ e é caracterizada por uma taxa de desativação levemente mais pronunciada. Também não se observam alterações na taxa de produção de C₂H₄.

III.2.2.2 Efeito da Relação Molar H₂:CH₄

Tendo identificado a necessidade de utilizar altas temperaturas para completar a carburação, o passo seguinte foi analisar o efeito da concentração de H₂ na mistura carburante. Os resultados para o CO e CO₂ formados durante o pré-tratamento são mostrados na Figura III-9. Observa-se aqui

que entre 50 % e 25 % de H₂ não houve aumento significativo na taxa de carburação.

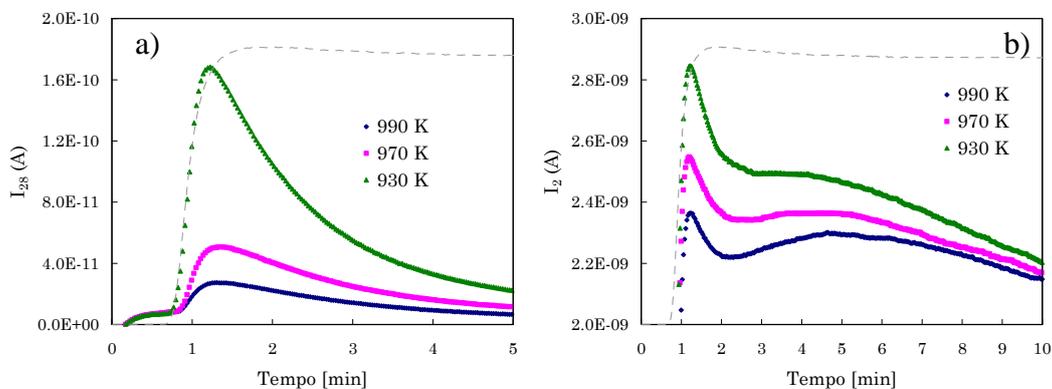


Figura III-7. Perfis de formação de: a) CO; e b) H₂, após o contato entre o catalisador pré-tratado e o CH₄ (Ar:CH₄ = 1:9; 3,0 s·mg·μmol⁻¹; 990 K), em função da temperatura de pré-tratamento.

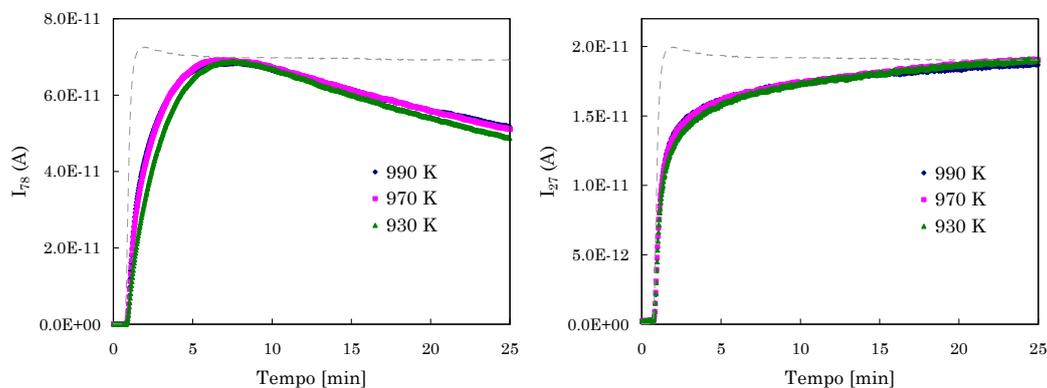


Figura III-8. Perfis de formação de C₆H₆ (I₇₈) e C₂H₄ (I₂₇) (Ar:CH₄ = 1:9; 3,0 s·mg·μmol⁻¹; 990 K), em função da temperatura de pré-tratamento.

Em consonância com o resultado anterior, a quantidade de CO formado no início da reação é muito baixa, concluindo-se que o pré-tratamento com 50 % e 25 % de H₂ foi eficiente para atingir o máximo grau de carburação possível na temperatura de reação (990 K) (Figura III-10a).

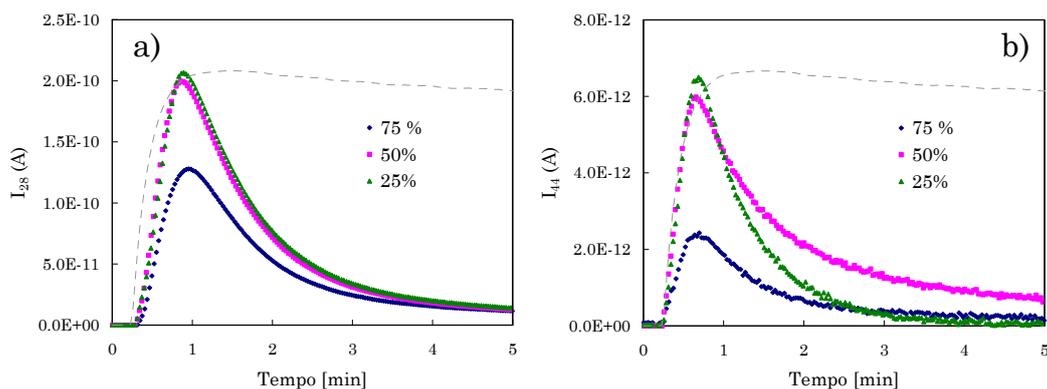


Figura III-9. Perfis de formação de: a) CO; e b) CO₂ durante o pré-tratamento (990 K; 3,0 s·mg·μmol⁻¹), em função do teor de H₂ na mistura carburante.

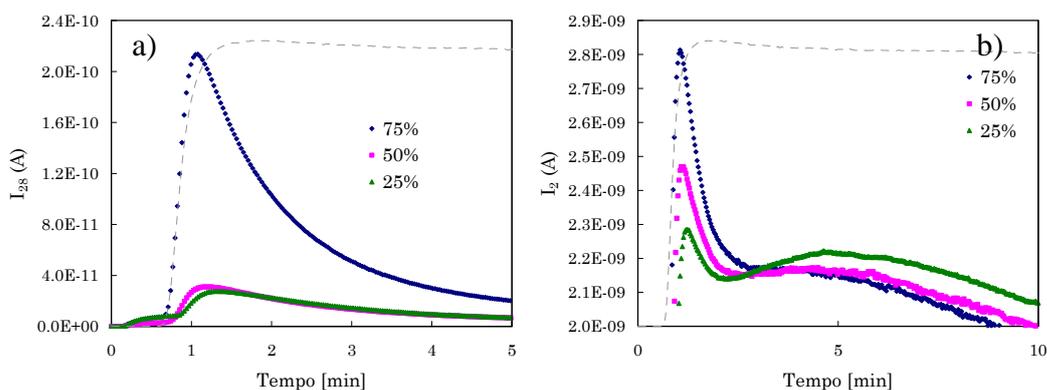


Figura III-10. Perfis de formação de: a) CO; e b) H₂, após o contato entre o catalisador pré-tratado e o CH₄ (Ar:CH₄ = 1:9; 3,0 s·mg·μmol⁻¹; 990 K), em função do teor de H₂ na mistura carburante.

No aspecto relativo à produção de aromáticos, a Figura III-11 mostra que o pré-tratamento com 50 % de H₂ produz inicialmente uma quantidade levemente maior de C₆H₆ e C₂H₄ que no caso com 25 % de H₂, talvez devido à deposição de uma pequena quantidade de coque nesta última condição, de maior severidade.

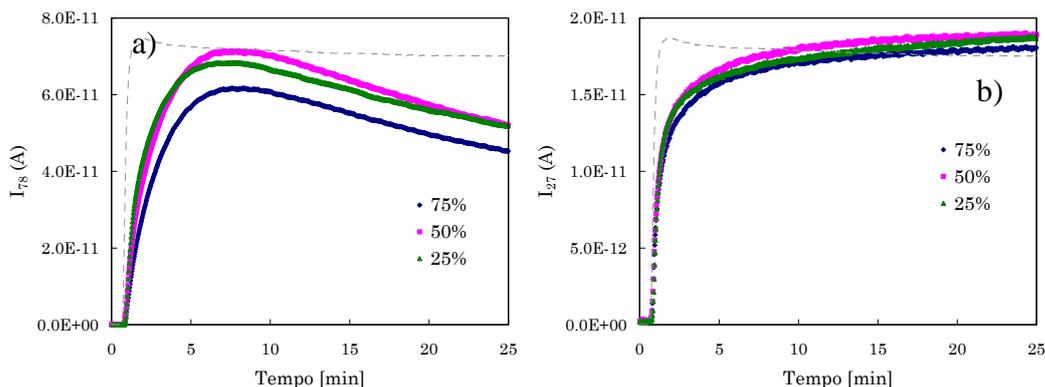


Figura III-11. Perfis de formação de C₆H₆ (I₇₈) e C₂H₄ (I₂₇) (Ar:CH₄ = 1:9; 3,0 s·mg·μmol⁻¹; 990 K), em função do teor de H₂ na mistura carburante.

III.2.2.3 Efeito do Tempo Espacial

Estes experimentos foram feitos mantendo-se constante a massa do catalisador e mudando-se a vazão da mistura carburante. Dado que os valores de intensidade são aproximadamente proporcionais às pressões parciais na corrente efluente do reator, tomou-se o cuidado de normalizar estas intensidades para exprimir uma grandeza proporcional à vazão molar de cada componente.

Os dados obtidos para durante o pré-tratamento são mostrados na Figura III-12 (CO) e na Figura III-13 (CO₂). Nota-se que, para o tempo espacial variando entre 1,5 e 3,0 s·mg·μmol⁻¹, a diferença da quantidade total de CO é pouco significativa (17 %). Também não há diferenças de desempenho do catalisador durante a reação com CH₄ (Figura III-15 e Figura III-16).

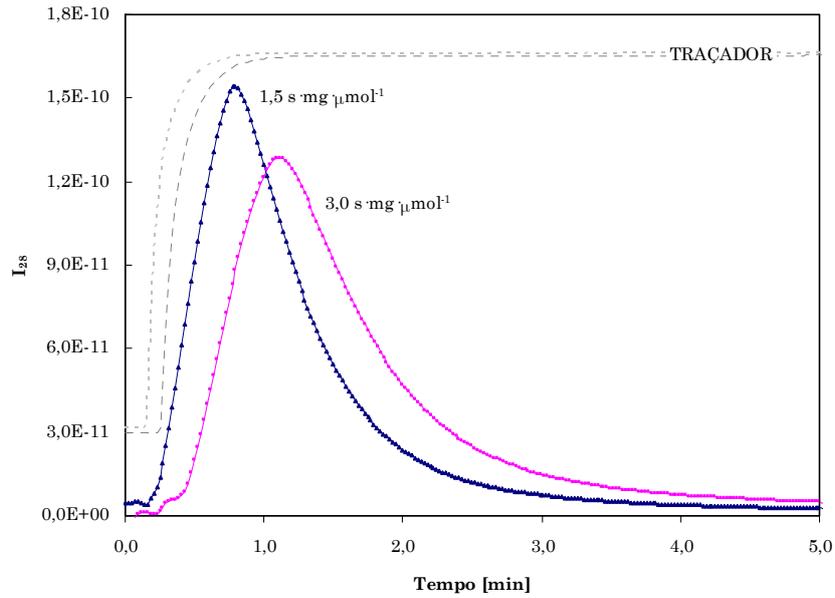


Figura III-12. Perfil de formação de CO durante o pré-tratamento (990 K; 50 % H₂), em função do tempo espacial da mistura carburante.

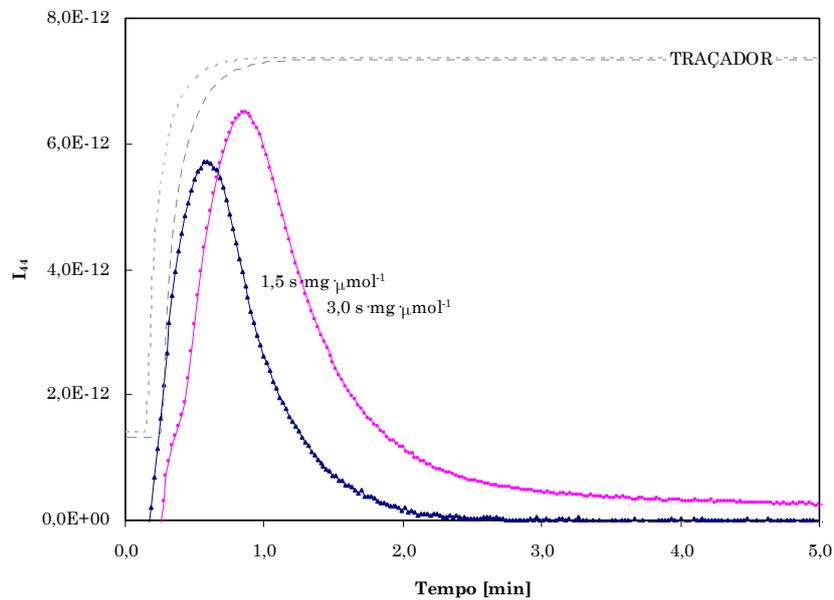


Figura III-13. Perfil de formação de CO₂ durante o pré-tratamento (990 K; 50 % H₂), em função do tempo espacial da mistura carburante.

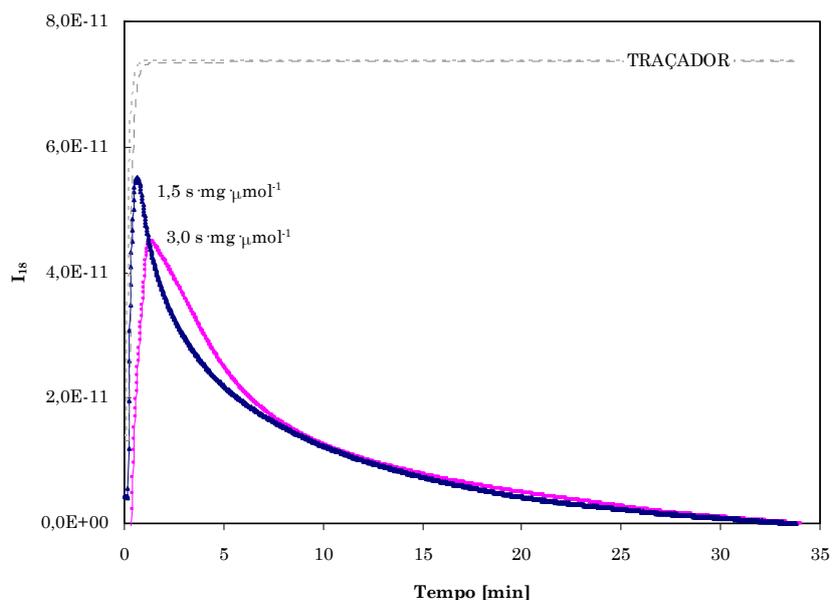


Figura III-14. Perfil de formação de H_2O durante o pré-tratamento (990 K; 50 % H_2), em função do tempo espacial da mistura carburante.

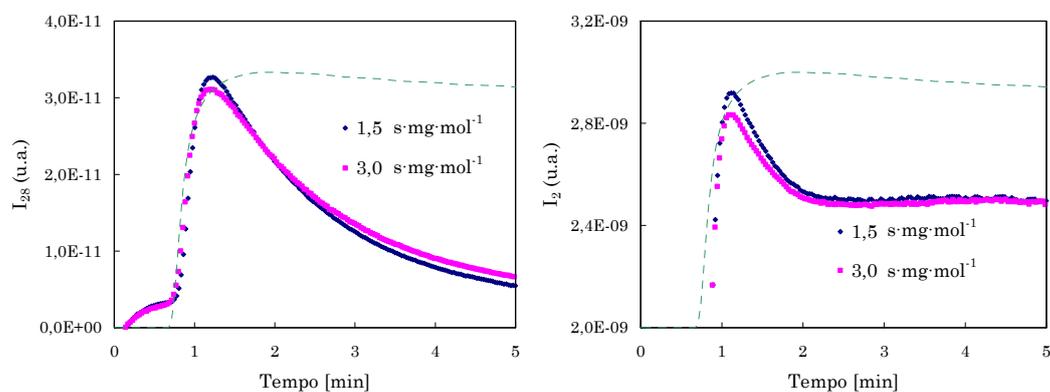


Figura III-15. Perfis de formação de: a) CO ; e b) H_2 , após o contato entre o catalisador pré-tratado e o CH_4 ($\text{Ar}:\text{CH}_4 = 1:9$; $3,0 \text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$; 990 K), em função do tempo espacial da mistura carburante.

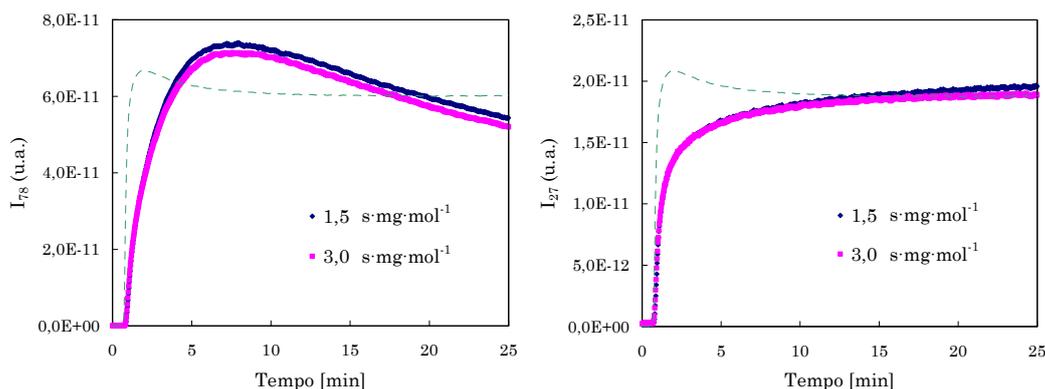


Figura III-16. Perfis de formação de C_6H_6 (I_{78}) e C_2H_4 (I_{27}) (Ar:CH₄ = 1:9; 3,0 s·mg·μmol⁻¹; 990 K), em função do tempo espacial da mistura carburante.

III.2.3. Efeito do Teor de Mo no Catalisador

Na faixa de teores de Mo utilizada neste estudo, contendo até 0,4 mol Mo por mol de Al, foi reportada uma boa dispersão de Mo dentro dos microporos do suporte (BORRY et al., 1999). Em realidade, o teor ótimo de Mo é função da concentração inicial de sítios ácidos de Brønsted, situando-se em torno de 0,5 mol Mo por mol de Al_{rede}, de forma a balancear a função desidrogenante do metal com a função aromatizante do sítio ácido (SU et al., 2002).

Os ensaios de TPC foram executados também para as amostras com 1,4 e 2,7 % de Mo. Os perfis de formação de C_6H_6 e C_2 's são mostrados na Figura III-17 e na Figura III-18, respectivamente. O efeito do teor de Mo é mais acentuado sobre a produção de C_6H_6 que sobre a de C_2 's.

Testes isotérmicos (990 K; 3,0 s·mg·μmol⁻¹ 10 % Ar em CH₄) também foram executados sobre catalisadores pré-carburados (990 K; 3,0 s·mg·μmol⁻¹ 50 % H₂ em CH₄; 45 min), observando-se a mesma sensibilidade para a taxa de produção de C_6H_6 em relação ao teor de Mo do catalisador que aquela verificada no decorrer da TPC (Figura III-19). Da mesma forma, a taxa de formação de C_2 's varia pouco ao aumentar o teor de Mo (Figura III-20).

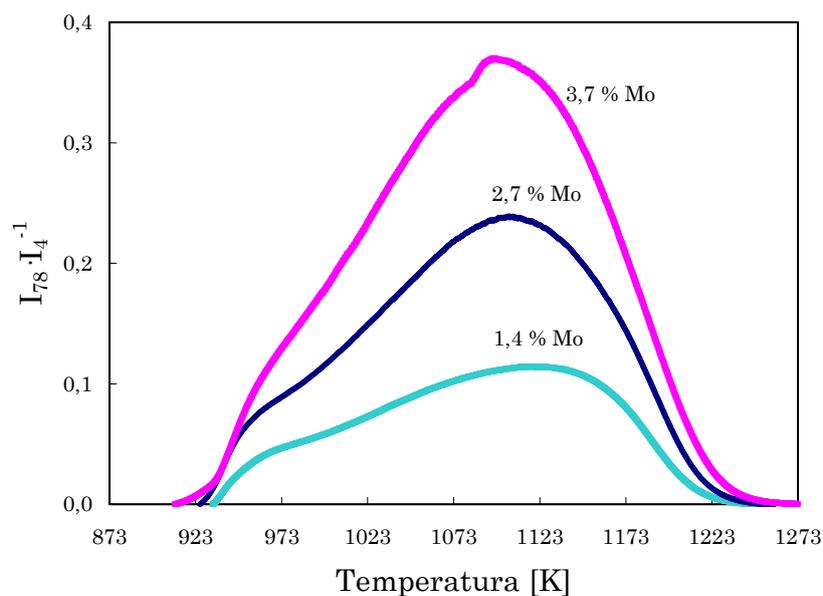


Figura III-17. Perfil de formação de C_6H_6 durante a TPC ($3,0 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$; $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) para diferentes teores de Mo no catalisador.

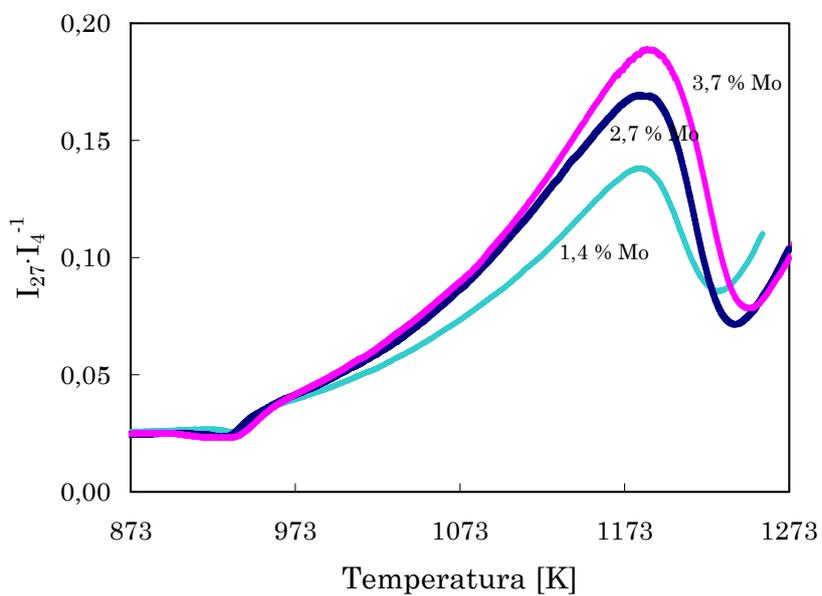


Figura III-18. Perfil de formação de C_{2s} durante a TPC ($3,0 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$; $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) para diferentes teores de Mo no catalisador.

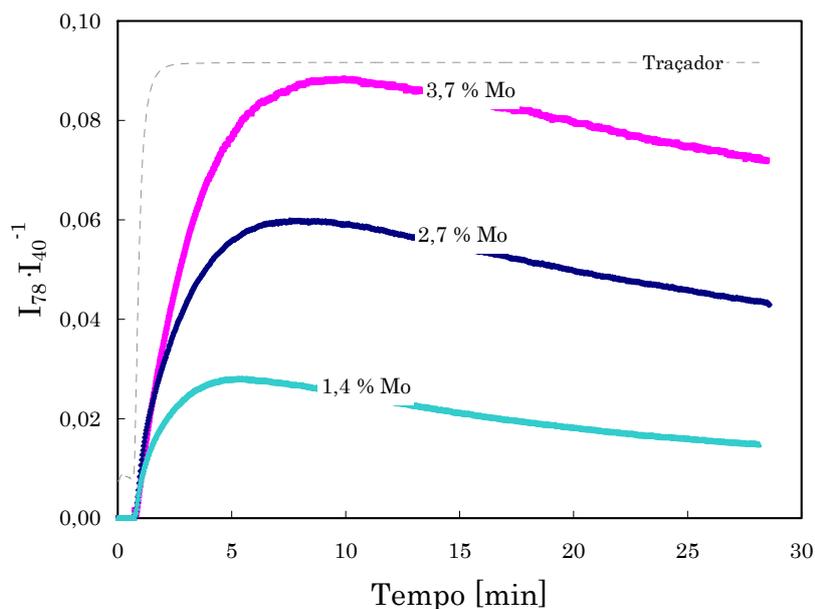


Figura III-19. Perfil de formação de C_6H_6 durante um teste isotérmico a 990 K ($3,0 \text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$ com 10 % de Ar) para diferentes teores de Mo no catalisador.

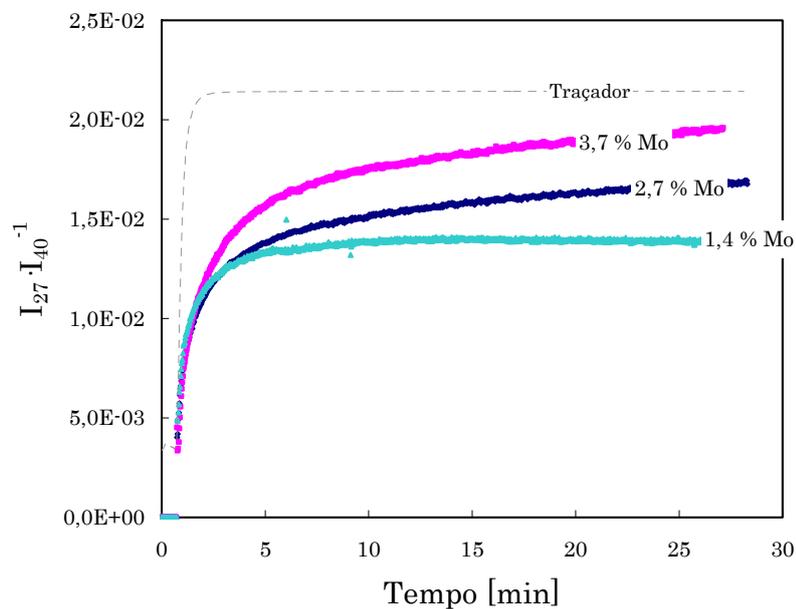


Figura III-20. Perfil de formação de $C_2's$ durante a teste isotérmico a 990 K ($3,0 \text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$ com 10 % de Ar) para diferentes teores de Mo no catalisador.

III.2.4. Teor de Coque no Catalisador após a Carburação

Para verificar o teor de carbono total (carbídico + coque) no catalisador após o pré-tratamento, foi realizada uma análise de TPO sobre uma amostra de 150 mg de catalisador (3,7 % Mo) carburada a 990 K com uma mistura 50 % H₂ em CH₄ (3,0 s·mg·μmol⁻¹). Foi utilizado o mesmo protocolo de análise de TPO que na Seção III.1.3; contudo, a vazão de mistura oxidante foi reduzida para 30 cm³·min⁻¹ com o intuito de aumentar a sensibilidade à CO_x e H₂O, devido à baixa quantidade de C depositado.

Os resultados são mostrados na Figura III-21. Valendo-se da Equação III.1 obtém-se o valor de 0,222 μmol C por mg de amostra (em base livre de coque).

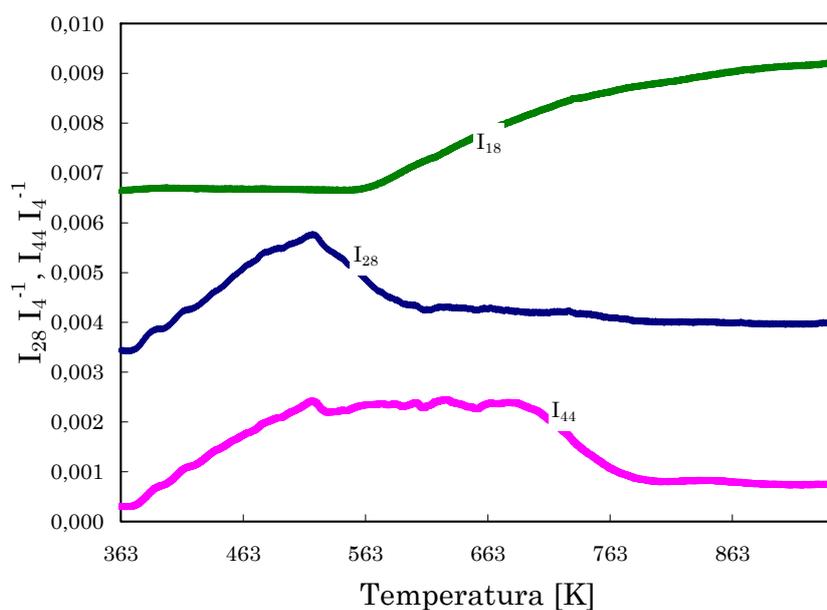


Figura III-21. Perfis de produção de CO_x e H₂O durante a TPO do catalisador 0,34 Mo:Al, pré-tratado com mistura carburante 50 % H₂ em CH₄ (990 K; 3,0 s·mg·μmol⁻¹) durante 35 min.

Dado que o teor de Mo é de 3,73 %, isto equivale a 0,389 μmol Mo por mg de catalisador. De acordo com a estequiometria do Mo₂C, o teor teórico

de C carbídico seria de 0,194 $\mu\text{mol C}$ por mg de amostra, um pouco inferior ao valor obtido pela TPO. Considerando-se os erros analíticos envolvidos (particularmente a definição da linha de base no perfil de TPO), estes valores sugerem que a quantidade de coque depositada durante a carburação não é significativa ao ponto de promover desativação inicial do catalisador.

III.3. Conclusões

O grau de carburação do Mo apresenta uma forte correlação com a temperatura de pré-tratamento e com a fração molar de H_2 na mistura carburante. O efeito do tempo espacial não foi significativo na faixa pesquisada.

Em qualquer caso, foi confirmado que a maior parte do Mo é carburado nos primeiros 10 min do pré-tratamento e que após 45 min a taxa de produção de CO, um indicativo do avanço da carburação, é desprezível. Logo, períodos prolongados de contato entre o catalisador e a mistura carburante, de várias horas de acordo com o referenciado na literatura, não seriam efetivos para completar a carburação. Longos tempos de carburação podem ser inclusive prejudiciais, permitindo o acúmulo de coque no lugar da conversão em aromáticos.

Com estes resultados, propõe-se o seguinte protocolo de pré-tratamento do catalisador, que será utilizado nos testes cinéticos:

- a) Secagem da temperatura ambiente até 773 K ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), permanecendo neste patamar por 30 min;
- b) Troca do gás inerte pela mistura carburante $\text{H}_2:\text{CH}_4$ (1:1) com tempo espacial $3,0 \text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$, iniciando-se o aquecimento ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) até 990 K e estacionando-se neste valor por mais 30 min.

Capítulo IV: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A ATIVIDADE E SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DE CH₄

Mais de uma centena de trabalhos foi publicada sobre a desidroaromatização catalítica de CH₄ nos últimos 15 anos, cujo foco restringiu-se, principalmente, à caracterização físico-química e modelagem molecular da interação entre sítios metálicos e ácidos dos catalisadores de Mo/HZSM-5. Todavia, talvez devido à complexidade desta transformação, poucos grupos de pesquisa aventuraram-se no desenvolvimento de um mecanismo de reação.

De acordo com a literatura consultada, apenas dois trabalhos foram publicados sobre este assunto específico. Estes autores formularam um mecanismo de reação simplificado, a partir do qual derivaram uma expressão cinética que pôde ser testada experimentalmente (ILIUTA et al., 2003c; CAVALCANTE FILHO, 2007).

Por outro lado, os mecanismos de aromatização de C₂H₆ (KEIPERT et al., 1995), C₃H₈ (BHAN et al., 2005) e C₂H₄ (LUKYANOV et al., 1994) sobre HZSM-5 e GaHZSM-5, foram analisados do ponto de vista microcinético, concluindo-se que o caminho percorrido pelos reagentes envolve dezenas de potenciais reações e intermediários superficiais. No geral, este processo foi dividido em três etapas principais:

- Formação de alquenos (C₂H₄, C₃H₆) por desidrogenação dos componentes da carga.
- Oligomerização desses alquenos em unidades com tamanho requerido para o fechamento de um anel aromático.
- Ciclização dos alquenos com o tamanho de cadeia mínimo.
- Aromatização dos dienos cíclicos formados mediante reações de transferência de hidrogênio.

Esta informação é extremamente valiosa, já que se postula que a primeira transformação do CH_4 seria a dimerização com formação de C_2H_4 sobre os sítios metálicos e que, posteriormente, o C_2H_4 seria aromatizado nos sítios ácidos livres do suporte (SHU et al., 1999).

No restante da introdução, segue uma análise das referências citadas, com o intuito de formular um mecanismo simplificado, porém adequado, para explicar os dados levantados nesta tese.

IV.1.1. Desidroaromatização de CH_4

Um esquema simplificado do conjunto de reações de desidroaromatização de CH_4 é mostrado na Figura IV-1 (LIU et al., 1999). O CH_4 , adsorvido sobre os sítios metálicos carburados, dissociar-se-ia em fragmentos CH_x , com $1 \leq x \leq 3$. O processo de desidrogenação avançaria mais um estágio, formando depósitos carbonáceos do tipo grafitico, ou os fragmentos dimerizariam na forma de C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 ; estes seriam as unidades de construção de aromáticos sobre os sítios ácidos livres do suporte.

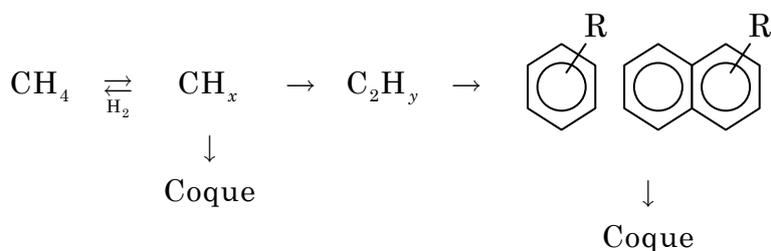
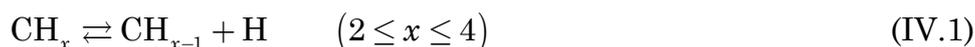


Figura IV-1. Esquema de reação clássico com as etapas de transformação de CH_4 em hidrocarbonetos aromáticos (LIU et al., 1999).

Os primeiros trabalhos sobre este sistema de reação já procuravam um mecanismo que explicasse o fenômeno de ativação do CH_4 nos sítios metálicos (SOLYMOSI et al., 1995; SOLYMOSI et al., 1997). De acordo com estes autores, o CH_4 sofreria uma decomposição gradual sobre o catalisador, com recombinação dos átomos de H:



Os fragmentos CH_3 obtidos seriam desorvidos da superfície do catalisador e dimerizados em fase gasosa, formando C_2H_6 :



O C_2H_4 teria origem na re-adsorção e posterior desidrogenação do C_2H_6 nos sítios metálicos.

Na Figura IV-2 mostra-se uma hipótese sobre o estágio de ativação, envolvendo a formação de um intermediário do tipo carbeno entre o CH_4 e o sítio metálico (SHU et al., 1997). Quase simultaneamente, confirmar-se-ia que a forma ativa do Mo tratava-se de um carbeto, e não apenas de produtos de redução do MoO_3 (WANG et al., 1997a). Mais tarde, o modelo de sítio metálico seria refinado, distinguindo-se as formas cristalinas $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (DEROUANE-ABD HAMID et al., 2000).

Naturalmente, o mecanismo assistido por sítios ácidos de Brønsted livres, só poderia ocorrer em catalisadores dotados deste tipo de sítio. De fato, isto não parece ser estritamente necessário para completar a dimerização nem a aromatização, pois catalisadores que carecem desta funcionalidade, tais como Mo/SiO_2 ou Mo/TiO_2 , exibem até 35 % do rendimento em C_6H_6 , obtido com um catalisador de Mo/HZSM-5 contendo um teor equivalente de metal (HA et al., 2002). O surgimento de sítios ácidos de Lewis fortes em catalisadores contendo 2 % Mo/SiO_2 após a carburação com CH_4 foi posteriormente evidenciado por FTIR após adsorção de piridina (OVARI e SOLYMO-SI, 2004). Na hipótese original de HA et al. (2002), a participação do suporte zeolítico oferece duas vantagens: uma estrutura eficiente para dispersar os

sítios metálicos através da troca iônica com os seus sítios ácidos; e a ação catalítica complementar de um pequeno número de sítios ácidos de Brønsted residuais.

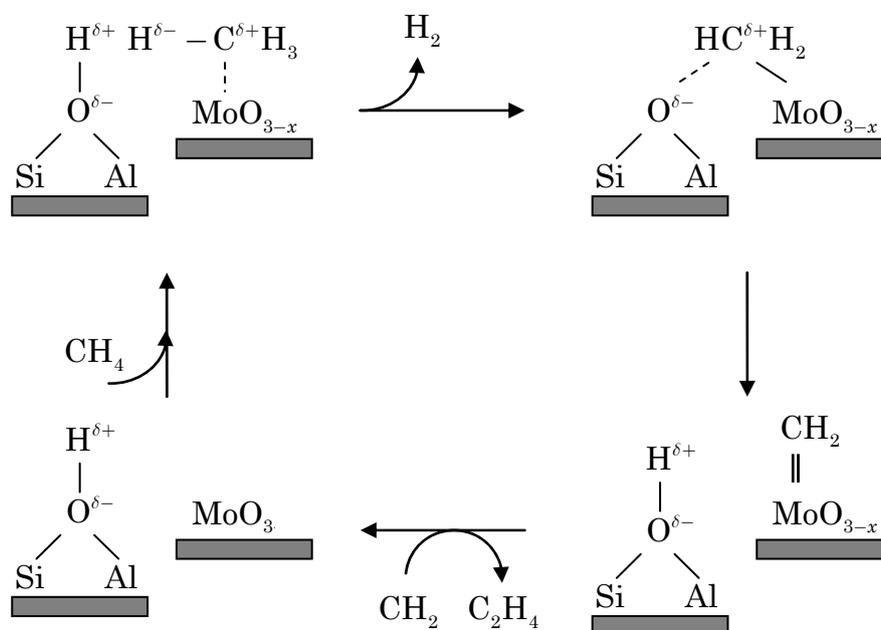


Figura IV-2. Mecanismo de ativação de CH_4 por protólise assistida pelos sítios metálicos (adaptado de SHU et al., 1997).

Mediante a análise cinética por traçador isotópico em estado estacionário (SSITKA), foram levantadas interessantes informações sobre a natureza dos precursores superficiais de C_2H_4 e C_6H_6 (SCHUURMAN e MIRODATOS, 1997). Esta técnica aplica um degrau na composição isotópica do C e do H no CH_4 da corrente de alimentação e acompanha a distribuição dos isótopos nos produtos de reação.

Em primeiro lugar, após o degrau $\text{CD}_4/\text{Ar} \rightarrow \text{CH}_4/\text{Ar}$ a 973 K, todas as misturas isotópicas associadas ao CH_4 (CHD_3 , CH_2D_2 e CH_3D , em ordem decrescente de abundância) foram detectadas no efluente do reator. Desde que a readsorção das espécies mistas fosse desprezível, isto seria um forte indicativo do caráter dissociativo da adsorção de CH_4 , com acúmulo de fragmentos CH_3 , CH_2 e CH na superfície do catalisador (HARGREAVES et al., 2006). Devido à formação de $\text{C}_2\text{H}_x\text{D}_{4-x}$ (citada, porém não mostrada, no arti-

go), todos os isotopômeros do C_6H_6 (C_6H_5D , $C_6H_4D_2$, $C_6H_3D_3$, $C_6H_2D_4$ e C_6HD_6) também foram registrados. Os sítios ácidos de Brønsted da zeólita, que durante a operação com CD_4 foram substituídos por OD (medido por DRIFT *in situ*), após a troca de reagente retornaram à forma isotópica original OH na mesma escala de tempo que os isotopômeros do C_6H_6 são eliminados do sistema. Assim como explicaram os autores, este fato sugere a participação dos sítios ácidos nas reações de oligomerização, ciclização e aromatização, embora não possa ser descartada a troca isotópica direta entre o CH_4 e aqueles sítios (ZHENG, 2006), o que reforçaria o mecanismo de protólise do CH_4 assistida pela formação de carbeno de Mo (Figura IV-2).

Um segundo experimento consistiu na aplicação de um degrau de $^{13}CH_4/He/Ar \rightarrow ^{12}CH_4/He$. Foram estimadas as concentrações de precursores superficiais do C_2H_4 e do CH_4 a partir da quantidade de $^{13}C_2H_4$ e $^{13}CH_4$ formada após o deslocamento completo do gás do reator (determinado pela curva do traçador, Ar). Os autores identificaram um acúmulo preferencial de precursores de CH_4 na superfície do catalisador, em relação molar de 112:1 em relação aos precursores de C_2H_4 . Uma interpretação possível seria considerar a dimerização dos precursores de CH_4 como a etapa controladora do processo, sendo que os dímeros, uma vez formados, seriam rapidamente desorvidos para sua oligomerização. O artigo, porém, não menciona a existência da espécie mista $^{12}CH_2^{13}CH_2$, cuja adição ao $^{13}C_2H_4$ poderia mudar a relação entre aqueles precursores. Aliás, isto explicaria a presença de todas as espécies $^{13}C_{6-x}^{12}C_xH_6$, e não apenas as combinações pares entre ^{13}C e ^{12}C ($^{13}C_6$, $^{13}C_4^{12}C_2$, $^{13}C_2^{12}C_4$ e $^{12}C_6$), que seriam esperáveis a partir da oligomerização de $^{13}C_2H_4$ e $^{12}C_2H_4$ unicamente. Outro ponto em destaque foi o atraso na substituição de $^{13}C \rightarrow ^{12}C$ nos isotopômeros do C_6H_6 em relação ao C_2H_4 . O próprio $^{13}C_6H_6$ desorve-se lentamente, estendendo-se no tempo além do necessário para deslocar todos os precursores de $^{13}C_2H_4$ dos sítios metálicos. Esta observação vale, também, para as espécies mistas do C_6H_6 , cuja desorção torna-se tanto mais vagarosa quanto menor é a proporção relativa de ^{13}C . Como sugeriram os autores do artigo, este ^{13}C deveria provir de um “reservatório” de precursores remanescentes da etapa prévia à troca de alimen-

tação. Chamativamente, o D contido neste reservatório é rapidamente trocado com o H do CH₄ durante o primeiro experimento, refletindo-se assim a reversibilidade da desidrogenação que acompanha as reações de oligomerização, ciclização e aromatização do C₂H₄. O atraso na renovação completa do ¹³C estaria sendo causado pela elevada capacidade de armazenamento de C neste reservatório, requerendo-se para isto um longo período em contato com a nova variante isotópica da alimentação fresca.

Em outra linha de pesquisa (BORRY, 2000), equiparou-se o processo catalítico com a pirólise térmica de CH₄, que ocorre mediante um mecanismo de radicais livres, deixando para o catalisador apenas a função de acelerar a produção de radicais CH₃•, H•, C₂H₅• do CH₄ e C₂H₆. O esquema postulado, uma modificação do publicado anteriormente para a pirólise térmica do CH₄ (DEAN, 1990), continha 44 reações elementares onde participavam 25 espécies químicas. Os radicais CH₃•, formados sobre os sítios metálicos, seriam oligomerizados originando C₂H₄, C₂H₂ e outros radicais livres com dois a cinco átomos de carbono. Os radicais insaturados fechariam a cadeia por isomerização ou adição de C₂H₂ e C₂H₄. Os mecanismos de ciclização e aromatização são baseados em dois intermediários moleculares: 1,3-ciclopentadieno e 1,3-cicloexadieno, a partir dos quais C₁₀H₈ e C₆H₆ seriam formados, respectivamente (Figura IV-3). Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares teriam a sua origem na adição de C₂H₂ sobre núcleos aromáticos pré-existentes (Figura IV-4).

O autor enfatizou que, para este mecanismo ser eficaz, os radicais CH₃• deveriam apresentar uma ligação fraca com os sítios ativos, retendo no seu lugar preferencialmente os átomos de H abstraídos do CH₄ (Figura IV-5).

O principal destaque do trabalho de BORRY (2000) foi a estimativa dos valores das constantes de taxa específica das reações heterogêneas elementares de abstração de H e da adsorção dissociativa do H₂ no sítio ativo S_{M₀} (k₁ e k₃ da Figura IV-5), estabelecendo-se uma analogia entre um abstrator de H genérico (R•) e o sítio ativo S_{M₀}. Os demais parâmetros dos coeficien-

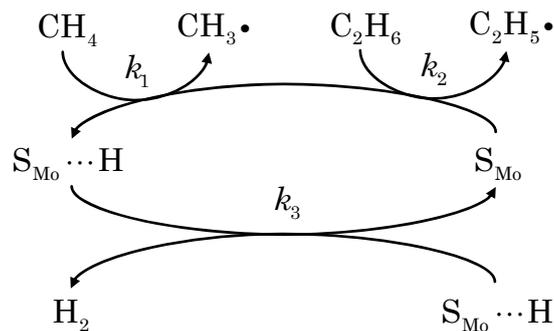


Figura IV-5: Mecanismo de formação de radicais livres durante a ativação heterogênea do CH₄ e do C₂H₆ (adaptado de BORRY, 2000).

O mecanismo pela via de radicais livres ignora a participação dos sítios ácidos da zeólita no ciclo catalítico; logo, a oligomerização do C₂H₄ e do C₂H₂ aconteceria exclusivamente pela via térmica. No entanto, o próprio autor desta hipótese já havia desenvolvido uma explicação alternativa, e com maior sustentação experimental, baseada na formação de carbocátions aromáticos sobre os sítios ácidos de Brønsted por adição sucessiva de C₂H₄ (BORRY et al., 1998). Este processo seria interrompido pela fragmentação-β de um carbocátion aromático, dessorvendo-se as moléculas aromáticas e os alquenos produzidos, enquanto um carbocátion de cadeia mais curta permaneceria sobre o sítio ácido, esperando a retomada do ciclo catalítico de oligomerização. O gargalo do processo estaria na dessorção do H₂, cujos átomos não se acoplariam diretamente sobre o sítio ácido, mas migrariam superficialmente para os sítios metálicos próximos (*back spillover*), onde se re-associariam para dessorver à fase gasosa. Este efeito já fora sugerido como chave na aromatização de C₂H₆ (KEIPERT et al., 1995) e será descrito com detalhe no item seguinte.

Outro elemento imprescindível da aromatização por via térmica é a presença de C₂H₂ livre na fase gasosa. Na maioria dos relatos, incluída esta tese, o C₂H₂ não foi encontrado entre os produtos de reação. Por outro lado, um grupo de pesquisa francês (MÈRIAUDEAU et al., 1999; MÈRIAUDEAU et al., 2000; HA et al., 2002), valendo-se de técnica cromatográfica assistida

por espectrometria de massas, quantificou o C_2H_2 no gás efluente entre 1 e 5 % do C_2H_4 produzido a 1023 K e 101 kPa sobre 2 % de Mo/HZSM-5. Este grupo concluiu que a diminuição da relação $C_2H_2:C_2H_4$, ao aumentar o tempo espacial, estaria originada no caráter de intermediário primário do C_2H_2 durante a dimerização de CH_4 , e que C_2H_4 e os aromáticos seriam produtos secundários em paralelo. O mecanismo por eles proposto envolve três etapas:

- Dimerização desidrogenativa do CH_4 em C_2H_2 nos sítios metálicos carburados;
- Oligomerização deste composto em polienos;
- Ciclização dos polienos e aromatização por desidrogenação dos cicloalquenos.

O primeiro estágio enfatiza a necessidade do Mo para a ativação do CH_4 , pois o suporte HZSM-5 não mostrou a capacidade intrínseca de dimerizar cataliticamente o CH_4 .

O segundo e o terceiro estágios apresentam um mecanismo diferente, em função do tipo de catalisador:

- Sobre catalisadores suportados em materiais que não possuem sítios ácidos de Brønsted, tais como Mo/SiO₂, a acidez de Lewis do próprio sítio metálico proporcionaria atividade suficiente para completar as etapas de oligomerização. Testes alimentando individualmente CH_4 , C_2H_4 e C_2H_2 sobre Mo/SiO₂ a 923 K mostraram uma taxa de formação de C_6H_6 relativa entre eles de 0,7:0,7:1,0. De acordo com os autores, o principal oligômero, o 1,3-hexadieno, seria ciclizado e desidrogenado termicamente em C_6H_6 .
- Os suportes zeolíticos habilitariam uma rota mais favorável para a conversão de C_2H_2 e C_2H_4 . Neste caso, os produtos de dimerização seriam efetivamente transformados em

C_6H_6 através do mecanismo de carbocátions sobre os sítios ácidos de Brønsted da zeólita. O baixo teor de C_2H_2 em relação ao C_2H_4 estaria dado pela sua rápida transformação em C_6H_6 , que chega a ser superior à do C_2H_4 em até oito vezes. O carbocátion $CH_2 = CH^+$ (vinílico), associado à protonação do C_2H_2 , é mais reativo do que o $CH_3 - CH_2^+$ (etílico), originado a partir do C_2H_4 , de acordo com os autores.

Todavia, esta interpretação não é inequívoca. Outro caminho de formação do C_2H_4 , assim como do C_2H_6 e do C_2H_2 , seria a desidrogenação gradual dos precursores superficiais sobre os sítios metálicos. Por exemplo, se a taxa de dessorção do C_2H_4 fosse suficientemente elevada em relação ao seguinte estágio de desidrogenação, a quantidade de C_2H_2 formada seria muito baixa, pois os fragmentos CH não chegariam a ser formados em quantidades apreciáveis. Mesmo em baixa proporção, o C_2H_2 integrar-se-ia plenamente ao ciclo catalítico dos carbocátions, aromatizando-se quase que totalmente (a relação molar $C_2H_2:C_2H_4$ em equilíbrio é de 0,02) e, por isso, não seria detectado pelos métodos cromatográficos usuais. O mecanismo geral continuaria igualmente válido, substituindo-se o C_2H_2 pelo C_2H_4 nos estágios de oligomerização em diante.

Os dois estudos cinéticos realizados até a presente data utilizaram um catalisador composto por 0,5 % de Ru e 3 % de Mo suportados em ZSM-5 (ILIUTA et al., 2003c, CAVALCANTE FILHO, 2007). No primeiro caso, os experimentos foram realizados entre 873 e 973 K e a 101 kPa, com um tempo espacial fixo de $300 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e variando-se a fração molar de CH_4 em Ar entre 0,5 e 0,9. Não houve pré-carburação do catalisador. O estado de operação pseudo-estacionário, sem desativação aparente do catalisador, foi atingido após um período de indução prolongado.

Inicialmente, os autores propuseram um mecanismo de ativação em duas etapas. Na primeira etapa, o CH_4 sofreria desidrogenação no sítio metálico (S_1 : Mo), formando-se o intermediário carbeno (CH_2). Posteriormente,

este carbeno migraria para um segundo sítio no suporte zeolítico ($S_2: H^+$), onde se acoplaria com outro CH_2 de um sítio próximo. O mecanismo proposto é mostrado na Figura IV-6.

Os autores não explicaram como seria a migração do CH_2 entre sítios diferentes e nem analisaram quais seriam as densidades de sítios ácidos e metálicos requeridas para a seqüência coordenada destes eventos. De acordo com o expressado pelos autores neste aspecto, decidiram-se finalmente por assumir que as etapas de desidrogenação e de acoplamento ocorreriam sobre um mesmo tipo de sítio ($S_1 = S_2$), metálico no caso.

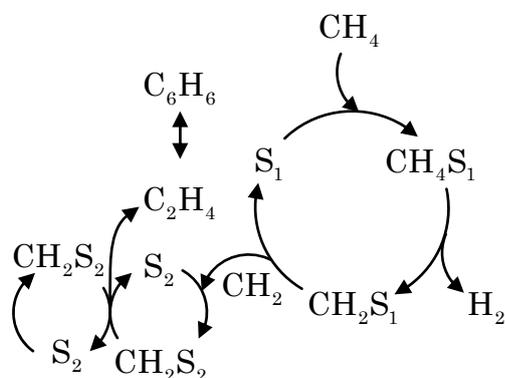


Figura IV-6. Mecanismo de desidroaromatização de CH_4 em catalisadores de $Ru-Mo/HZSM-5$ (ILIUTA et al., 2003c)

O modelo simplificado deu origem a três expressões cinéticas clássicas do tipo LHHW, de acordo com a etapa adotada como controladora da taxa global de reação (Tabela IV-1). A concentração de C_2H_4 não aparece explicitamente na taxa de reação, pois considerou-se que, em todo momento, este estaria em equilíbrio químico com o C_6H_6 :



O melhor conjunto de três parâmetros (por exemplo, k_1 , K_2 e K_3) foi estimado para cada modelo em cada temperatura; tanto K_4 como K_p foram calculados independentemente a partir de dados termodinâmicos. De acordo com a apreciação dos autores, o modelo que melhor representava os dados experimentais foi aquele que considerava a desidrogenação do CH_4 adsorvido como etapa controladora.

Todavia, após uma análise mais aprofundada, observa-se que, apesar do seu caráter pioneiro, o trabalho acima mencionado apresenta algumas limitações.

Primeiramente, tem-se a caracterização analítica do sistema reacional: o H_2 não foi medido, mas estimado a partir da relação molar entre CH_4 e C_6H_6 e da estequiometria da reação global de formação de C_6H_6 . Assim sendo, outras reações importantes que contribuiriam para a produção de H_2 , tais como a formação de C_{10}H_8 e a decomposição do CH_4 , foram desconsideradas.

Em segundo lugar, a formulação da função objetivo, ajustando as taxas de formação de produtos, $\sum_i \left(\mathcal{R}_i^{(calc)} - \mathcal{R}_i^{(exp)} \right)^2$, não é estatisticamente correta, pois impede a análise de qualidade do ajuste do modelo e da precisão dos parâmetros estimados, dentre outras informações relevantes (BUZZI-FERRARIS, 1999).

Por último, tem-se a aplicação da hipótese de operação diferencial do reator. Um reator de configuração tubular, como o utilizado, dificilmente pode ser representado por valores médios de taxa de reação, sendo mais apropriado o modelo de escoamento empistonado. Portanto, associar a taxa de formação *global* de produtos com a taxa de reação dada pelas expressões cinéticas, que muda ponto a ponto na direção axial, não é correto, mesmo operando-se em baixas conversões absolutas, pois o importante nestes casos é a aproximação à conversão de equilíbrio do sistema reacional. Por exemplo, partindo-se de CH_4 a 873 K, e considerando-se como produtos de reação unicamente o C_2H_4 e o C_6H_6 , a conversão de equilíbrio é de 5,2 %. Nas mesmas

condições, o artigo reporta uma conversão de 4,0 %; isto é, 77 % da conversão no equilíbrio. O problema torna-se mais crítico ao aumentar a temperatura ou o grau de diluição do CH₄.

Tabela IV-1. Expressões cinéticas para a taxa de reação em função da etapa controladora do mecanismo proposto na Figura IV-6 (ILIUTA et al., 2003c).

Etapa Controladora	Expressão da Taxa de Reação
Adsorção de CH ₄ $\text{CH}_4 + \text{S}_1 \xrightleftharpoons{K_1} \text{CH}_4\text{S}_1$	$\frac{k_1 p_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{Q_{\text{C}_6\text{H}_6}}{K_P}\right)}{\left(1 + \frac{1}{K_4} (p_{\text{C}_6\text{H}_6})^{1/6} (K_3 p_{\text{H}_2})^{1/2} \left[1 + \frac{1}{K_2} (p_{\text{H}_2})^2\right]\right)}$
Desidrogenação $\text{CH}_4\text{S}_1 \xrightleftharpoons{K_2} \text{CH}_2\text{S}_1 + \text{H}_2$	$\frac{k_2 p_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{Q_{\text{C}_6\text{H}_6}}{K_P}\right)}{\left(1 + K_1 p_{\text{CH}_4} + \frac{1}{K_4} (p_{\text{C}_6\text{H}_6})^{1/6} (K_3 p_{\text{H}_2})^{1/2}\right)}$
Acoplamento e Dessorção de C ₂ H ₄ $2\text{CH}_2\text{S}_1 \xrightleftharpoons{K_3} \text{S}_1 + \text{C}_2\text{H}_4$	$\frac{k_3 p_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{Q_{\text{C}_6\text{H}_6}}{K_P}\right)}{(p_{\text{H}_2} + K_1 p_{\text{CH}_4} [p_{\text{H}_2} + K_2])}$
Observações: $Q_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{(p_{\text{C}_6\text{H}_6})^{1/6} (p_{\text{H}_2})^{3/2}}{p_{\text{CH}_4}}$ é o quociente da reação global: $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_6 + \frac{3}{2} \text{H}_2$, cuja constante de equilíbrio é K_P .	

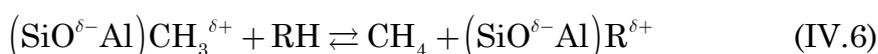
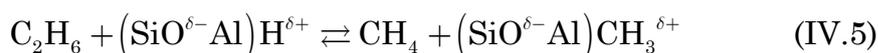
Recentemente, o trabalho de ILIUTA et al (2003) foi ampliado. O tempo espacial total foi variado entre 213 e 454 s·mg·μmol⁻¹ e a fração molar de CH₄ na corrente de alimentação foi manipulada entre 0,2 e 0,8, obtendo-se conversões de 40 a 70 % do valor de equilíbrio. A temperatura de reação, porém, foi mantida constante em 973 K (CAVALCANTE FILHO, 2007). O pré-tratamento com H₂ a 973 K não eliminou o período de indução. Não obstante ter sido utilizada a mesma formulação para o catalisador, as conversões de

CH₄ e o rendimento em aromáticos foram inferiores às reportadas no primeiro trabalho para condições experimentais comparáveis (talvez devido à melhora na técnica analítica, pois neste caso o H₂ foi medido). O autor aplicou a mesma equação de taxa de reação e o mesmo modelo (diferencial) de reator utilizado por ILIUTA et al (2003). Logo, cabem a este trabalho as mesmas apreciações emitidas sobre o trabalho original de ILIUTA et al. (2003).

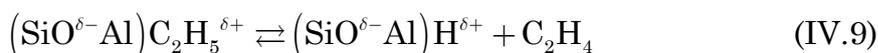
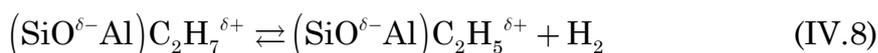
IV.1.2. Aromatização de C₂H₆ e C₂H₄

O C₂H₆ pode-se transformar diretamente em aromáticos sobre HZSM-5. O mecanismo primário apresenta duas reações possíveis (GUINET e GNEP, 1996):

a) Craqueamento (ruptura C-C)



b) Desidrogenação (ruptura C-H)



Estes autores afirmaram que a taxa de desidrogenação a 803 K é 30 vezes maior do que a taxa de craqueamento, devido à maior estabilidade do carbocátion C₂H₅^{δ+} em relação ao CH₃^{δ+}. Técnicas computacionais permitiram estimar energias de ativação semelhantes para estas reações: 298 e 313 kJ·mol⁻¹, respectivamente (ZHENG, 2006). Com estes dados, é possível prever uma tendência favorável à desidrogenação do C₂H₆, e conseqüente produção de C₂H₄, à medida que aumenta a temperatura de reação (por exemplo, a 1010 K a relação entre as constantes de taxa atinge um valor de 47). Observa-se também que na série homóloga de alcanos a taxa de desidroge-

nação a uma dada temperatura aumenta com o tamanho da cadeia. O CH_4 , como já foi dito, não reage sobre o HZSM-5. O C_3H_8 desidrogena-se 7 vezes mais rapidamente que o C_2H_6 .

Os principais estudos relacionados com a cinética de aromatização de C_2H_6 foram realizados com HZSM-5 dopados com metais (por exemplo, Ga), visando a aumentar a taxa de desidrogenação do reagente (KEIPERT et al., 1995). O mecanismo proposto por estes autores, mostrado na Figura IV-7, é constituído por três etapas:

- Desidrogenação do C_2H_6 em C_2H_4 .
- Oligomerização de C_2H_4 .
- Desidrogenação, ciclização e aromatização dos alquenos C_{6+} .

O primeiro passo do mecanismo de formação de C_2H_4 a partir do C_2H_6 ocorreria por desidrogenação em duas etapas sobre os sítios metálicos, tal como mostrado na Figura IV-8. Os autores concluíram que o melhor ajuste é obtido ao se considerar a primeira etapa de desidrogenação como controladora da taxa de reação. Deduziram, também, que apenas o H_2 e o C_2H_4 ocupariam uma fração significativa dos sítios. A expressão cinética desta etapa é mostrada na Tabela IV-2.

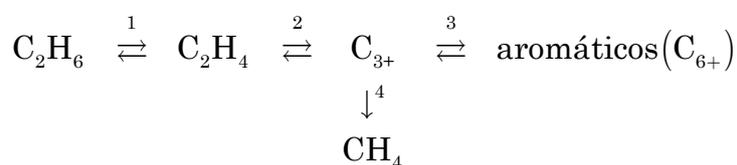


Figura IV-7. Esquema geral da conversão de C_2H_6 em aromáticos (KEIPERT et al., 1995).

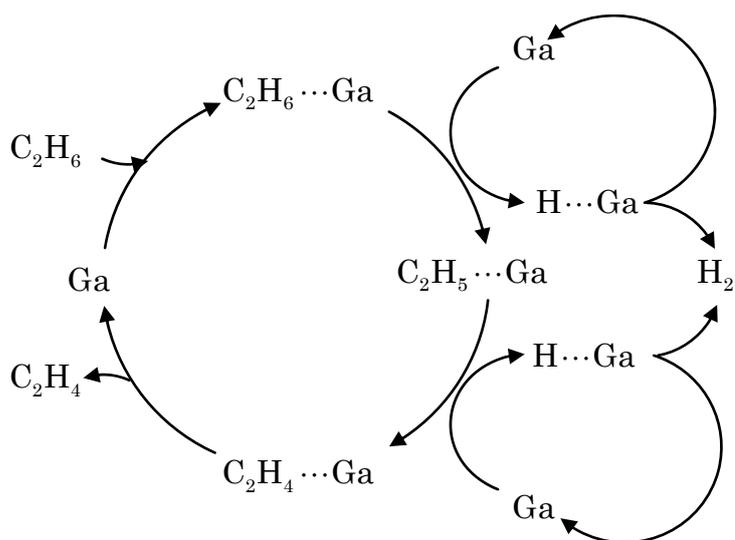


Figura IV-8. Mecanismo de desidrogenação de C_2H_6 em Ga/HZSM-5 (KEIPERT et al., 1995, adaptação).

Prosseguindo-se com o esquema de reação, o C_2H_4 seria oligomerizado de acordo com um mecanismo do tipo Eley-Rideal. Sobre cada sítio ácido, uma molécula de alqueno adsorvido (C_2H_4 , C_3H_6 ou oligômeros) reagiria com uma molécula na fase gasosa (C_2H_4 ou C_3H_6) para aumentar o tamanho da cadeia. Os autores postularam que o conjunto (*pool*) de alquenos C_{3+} adsorvidos estaria em equilíbrio químico, com base no fato já comprovado de que a taxa de interconversão entre estes compostos é muito mais rápida que as reações de aromatização subseqüentes. Destes alquenos, apenas o C_3H_6 , formado durante o rearranjo dos intermediários adsorvidos, foi observado em fase gasosa. Logo, admitindo-se que a dessorção do C_3H_6 não fosse controladora da taxa de reação, seria válida uma relação de proporcionalidade entre a concentração de C_3H_6 e a fração de sítios ácidos ocupada pelo conjunto de alquenos C_{3+} . Quanto à distribuição das espécies superficiais, os resultados indicaram que os hidrocarbonetos aromáticos são as espécies mais abundantes; logo, no balanço de sítios ativos foram a única contribuição significativa. Na Tabela IV-2 mostra-se a reação representativa e a representação matemática da taxa de reação para esta etapa.

O ciclo de subtração de H, mostrado na Figura IV-9a, iniciar-se-ia quando os oligômeros atingissem seis ou mais átomos de C. A etapa de cicli-

zação está implícita neste esquema. Os autores pronunciaram-se a favor de que a etapa controladora da taxa de reação fosse formação do dieno (genericamente C_nH_{2n-2}). Embora algum grau de aromatização aconteça sobre HZSM-5, existe um acúmulo de H nos sítios ácidos que impede o avanço das reações de aromatização, tornando-se a dessorção associativa do H_2 em cada etapa deste ciclo o principal gargalo do processo. O grande proveito dos catalisadores bifuncionais seria o de fornecer um caminho com menor barreira energética para a recombinação e dessorção do H_2 . Na Figura IV-9b mostra-se este mecanismo, onde o H migraria superficialmente em direção aos sítios metálicos próximos para completar a sua dessorção. Os autores não aprofundaram na natureza físico-química dos sítios (Sp) envolvidos na transferência de H atômico entre os sítios ácidos e os sítios metálicos.

Para reduzir a dimensão do problema, os autores adotaram inicialmente as seguintes hipóteses simplificadoras:

- O número máximo de átomos de C em qualquer composto foi menor ou igual a 10 (o $C_{10}H_8$ não foi incluído).
- Isômeros com idêntico número de átomos de C dentro de cada família foram agrupados como um único pseudocomponente.
- O número total de átomos de carbono contidos nos substituintes do anel benzênico foi limitado a quatro.

O esquema resultante ficou constituído por 41 componentes na fase gasosa, participando em 245 reações elementares (31 reversíveis e 214 irreversíveis; Tabela IV-3).

Tabela IV-2. Expressões cinéticas para a taxa de reação em função da etapa controladora do mecanismo proposto nas Figuras IV-1 e IV-2 (KEIPERT et al., 1995, adaptação).

Etapa	Expressão da Taxa de Reação ^(c) (\mathcal{R}_j)
Desidrogenação do C ₂ H ₆ $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightleftharpoons{K_1} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$\frac{k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_4} \left(1 - \frac{Q_1}{K_1}\right)}{\left[1 + K_{\text{C}_2\text{H}_4}^G p_{\text{C}_2\text{H}_4} + \left(K_{\text{H}_2}^G p_{\text{H}_2}\right)^{1/2}\right]}$
Oligomerização de C ₂ H ₄ ^(a) $2\text{C}_2\text{H}_4 \xrightleftharpoons{K_2} \frac{4}{3}\text{C}_3\text{H}_6$	$\frac{k_2 \left(p_{\text{C}_2\text{H}_4}\right)^2 \left(1 - \frac{Q_2}{K_2}\right)}{\left[1 + K_{\text{C}_a\text{H}_b}^Z p_{\text{C}_a\text{H}_b}\right]}$
Aromatização de Alquenos ^(a,b) $\frac{a}{3}\text{C}_3\text{H}_6 \xrightleftharpoons{K_{3,a}} \text{C}_a\text{H}_b + \left(\frac{2a-b}{2}\right)\text{H}_2$	$\frac{k_{3,a} \left(p_{\text{C}_3\text{H}_6}\right)^{2/3} \left(1 - \theta_{\text{H}}^{\text{Sp}}\right)^2}{\left[1 + K_{\text{C}_a\text{H}_b}^Z p_{\text{C}_a\text{H}_b}\right] \theta_{\text{H}}^{\text{Sp}}} \left[1 - \frac{Q_3}{K_{3,a}} \left(Q_5 Q_6\right)^{2a-b}\right]$
Craqueamento de Alquenos ^(a) $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_4} \text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)} + \text{CH}_4$	$\frac{k_4 \left(p_{\text{C}_3\text{H}_6}\right)^m \theta_{\text{H}}^{\text{Sp}}}{\left[1 + K_{\text{C}_a\text{H}_b}^Z p_{\text{C}_a\text{H}_b}\right]}$
Dessorção de H ₂ ^(d) $\text{Sp} \cdots \text{H} + \text{Ga} \xrightleftharpoons{K_5} \text{Sp} + \text{Ga} \cdots \text{H}$ $\text{Ga} \cdots \text{H} \xrightleftharpoons{K_6} \text{Ga} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\mathcal{R}_{\text{BSp}} = k_{\text{BSp}} \theta_{\text{H}}^{\text{Sp}} \theta_{\text{H}}^{\text{G}} \left(1 - \frac{Q_5}{K_5}\right)$ Balço de H transferido por Sp $(2a-b)\mathcal{R}_3 - 2\mathcal{R}_4 - \mathcal{R}_{\text{BSp}} = 0$

Observações:

(a) Os alquenos adsorvidos estão em equilíbrio com C₃H₆ adsorvido, e este com o C₃H₆ em fase gasosa.

(b) C_aH_b representa um aromático genérico.

(c) Os quocientes de reação são:

$$Q_1 = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad Q_2 = \frac{\left(p_{\text{C}_3\text{H}_6}\right)^{4/3}}{\left(p_{\text{C}_2\text{H}_4}\right)^2} \quad Q_3 = \frac{p_{\text{C}_a\text{H}_b} \left(p_{\text{H}_2}\right)^{2a-b}}{\left(p_{\text{C}_3\text{H}_6}\right)^{2/3}}$$

$$Q_5 = \frac{\theta_{\text{H}}^{\text{Sp}} \theta_{\text{H}}^{\text{G}}}{\theta_{\text{H}}^{\text{Sp}} \theta_{\text{H}}^{\text{G}}} \quad Q_5 Q_6 = \frac{1}{\left(p_{\text{H}_2}\right)^{1/2}} \left(\frac{1 - \theta_{\text{H}}^{\text{Sp}}}{\theta_{\text{H}}^{\text{Sp}}}\right)$$

(d) A fração de sítios Sp coberta pelo H atômico é calculada resolvendo o balanço de H transferido por migração superficial inversa (*back spillover*)

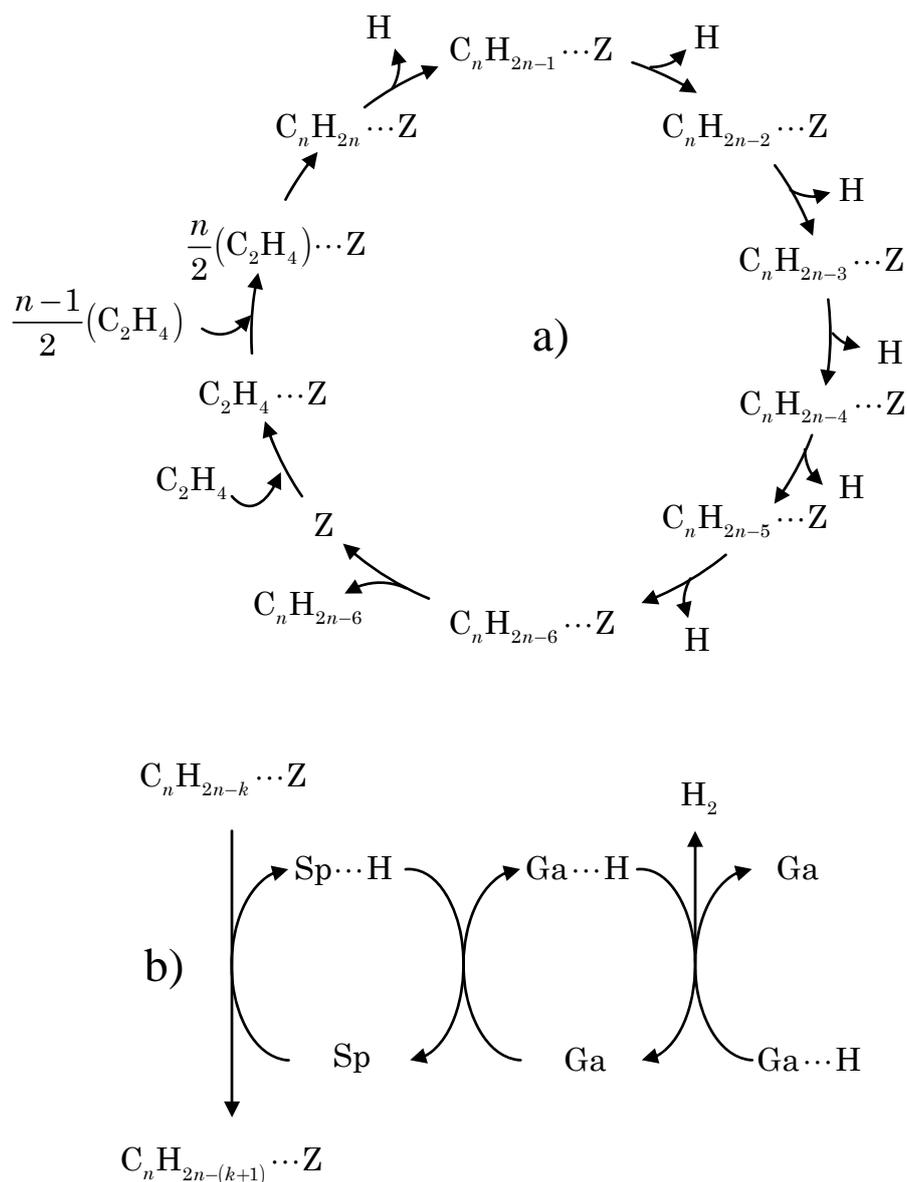


Figura IV-9. Mecanismo de: a) aromatização de alquenos (C_nH_{2n}) em derivados alquilados do C_6H_6 (para derivados do $C_{10}H_8$, a fórmula genérica é C_nH_{2n-12}); e b) transferência superficial de H dos sítios ácidos para os sítios metálicos (*back spillover*). Adaptado de KEIPERT et al. (1995).

Outro estudo tratou especificamente das reações do C_2H_4 e C_3H_6 , diluídos em uma corrente de gás inerte, a 803 K sobre HZSM-5 e GaHZSM-5. O modelo desenvolvido foi baseado na química detalhada dos carbocátions superficiais, que potencialmente envolveria um número enorme de reações elementares e de intermediários, tais como dienos, alquilcicloexenos e alquilcicloexadienos (LUKYANOV et al., 1994).

Os autores acertadamente concluíram que, com os dados experimentais disponíveis, não seria possível encarar um problema de estimação com 276 parâmetros. Portanto, introduziram restrições adicionais, fundamentadas em trabalhos anteriores, sobre o valor dos parâmetros:

- Os alquenos $C_4^= - C_{10}^=$ apresentam a mesma constante de taxa em todas as reações, com exceção do craqueamento, que depende do tamanho de cadeia.
- Dienos e alquenos cíclicos apresentam a mesma constante de taxa em reações de transferência de hidrogênio.
- Para cada classe de compostos, a constante de taxa de desidrogenação sobre os sítios metálicos independe do número de átomos de carbono na molécula.

Mesmo com todas estas hipóteses, o problema de estimação de parâmetros ainda apresentou uma dimensão elevada, abarcando um total de 31 constantes de taxa (12 de oligomerização e craqueamento; 16 de aromatização de alquenos e 3 de desidrogenação catalisada pelos sítios metálicos). Os dados, obtidos em uma única temperatura, não admitiram o cálculo dos parâmetros de Arrhenius das reações elementares.

Em função dos resultados obtidos na estimação de parâmetros, os autores chegaram às seguintes conclusões:

- O aumento do tamanho de cadeia do alqueno adsorvido eleva a taxa de transferência de H com outras espécies insaturadas. Para um mesmo alqueno, a maior reatividade como receptor de H dá-se nas reações de aromatização, seguido pela formação de ciclodienos e, por último, a formação de dienos (Tabela IV-4).

Tabela IV-3. Etapas elementares de reação de aromatização de C₂H₄ (LUKYANOV et al., 1994).

Adsorção sobre Sítios Ácidos	Adsorção sobre Sítios Metálicos
$W_i + Z \xrightleftharpoons{K_{Z_i}} W_i^Z$	$W_i + G \xrightleftharpoons{K_{G_i}} W_i^G$
<p>Oligomerização e Craqueamento de Alquenos</p> $C_n^= + C_m^=Z \xrightleftharpoons[k_{CR(n,m)}]{k_{OL(n,m)}} C_{n+m}^=Z$ <p>($2 \leq n, m \leq 8$ e $4 \leq n + m \leq 10$)</p>	<p>Formação de Dienos por Transferência de Hidrogênio entre dois Alquenos</p> $C_n^= + C_m^=Z \xrightarrow{k_{DF(m)}} D_n^Z + C_m$ <p>($4 \leq n \leq 10$ e $2 \leq m \leq 10$)</p>
<p>Oligomerização e Craqueamento entre um Alqueno e um Dieno</p> $C_n^= + D_m^Z \xrightleftharpoons[k_{DCR}]{k_{DOL}} D_{n+m}^Z$ <p>($2 \leq n \leq 6$; $4 \leq m \leq 8$ e $6 \leq n + m \leq 10$)</p>	<p>Ciclização de Dienos</p> $D_n^Z \xrightarrow{k_{DC(n)}} X_n^Z$ <p>($6 \leq n \leq 10$)</p>
<p>Transferência de H entre Alquenos, Cicloalquenos e Ciclodienos</p> $X_n + C_m^=Z \xrightarrow{k_{VF(m)}} Y_n^Z + C_m$ $Y_n + C_m^=Z \xrightarrow{k_{AF(m)}} A_n^Z + C_m$ <p>($6 \leq n \leq 10$ e $2 \leq m \leq 10$)</p>	<p>Desidrogenação e Craqueamento de Alcanos sobre Sítios Ácidos</p> $C_n + Z \xrightarrow{k_{CH(n)}} C_n^=Z + H_2$ $C_n + Z \xrightarrow{k_{CC(n)}} C_{n-m}^=Z + C_m$ <p>($5 \leq n \leq 10$ e $2 \leq m \leq 9$)</p>
<p>Formação de Dienos por Desidrogenação de Alquenos sobre Sítios Metálicos</p> $C_n^{G=} \xrightarrow{k_{DFG}} D_n^G + H_2$ <p>($4 \leq n \leq 10$)</p>	<p>Formação de Aromáticos por Desidrogenação de Cicloalquenos e Ciclodienos sobre Sítios Metálicos</p> $X_n^G \xrightarrow{k_{YFG}} Y_n^G + H_2$ $Y_n^G \xrightarrow{k_{AFG}} A_n^G + H_2$ <p>($6 \leq n \leq 10$)</p>
<p>Observações. W_i: espécie insaturada (alqueno, $C_n^=$; dieno, D_m; alquilcicloexeno, X_l; alquilcicloexadieno, Y_l; alquilbenzeno, A_l), com $2 \leq n \leq 10$, $4 \leq m \leq 10$ e $6 \leq l \leq 10$.</p>	

Tabela IV-4. Reatividade dos alquenos adsorvidos sobre HZSM-5 nas reações de transferência de hidrogênio (LUKYANOV et al., 1994).

Etapa Elementar	Constante de Taxa de Reação (relativa ao C_2^Z)		
	$m = 2$	$m = 3$	$m \geq 4$
$C_n^= + C_m^Z \xrightarrow{k_{DF(m)}} D_n^Z + C_m$	1,0	9,8	13
$X_n + C_m^Z \xrightarrow{k_{VF(m)}} Y_n^Z + C_m$	36	356	482
$Y_n + C_m^Z \xrightarrow{k_{AF(m)}} A_n^Z + C_m$	108	1068	1446

- Os alquenos adsorvidos atingem um estado de pseudoequilíbrio em relação às reações de oligomerização e craqueamento. O equilíbrio está deslocado em favor do craqueamento.
- Os dienos adsorvidos ciclizam a uma taxa comparável com o craqueamento dos alquenos.

Posteriormente, o mecanismo foi ampliado para incluir a formação de coque a partir dos alquenos adsorvidos sobre os sítios ácidos da zeólita (LUKYANOV, 1999):



$$\mathcal{R}_K = k_K \theta_{C_2H_4} \alpha = \frac{k_K K_a p_{C_2H_4} \alpha}{1 + K_a p_{C_2H_4}} \quad (\text{IV.11})$$

Neste modelo, a taxa de formação de coque seria proporcional à fração de sítios ácidos ocupada por C_2H_4 adsorvido e à fração não desativada de sítios ácidos (α).

O $C_{10}H_8$ e seus derivados alquilados não foram considerados no mecanismo desenvolvido por LUKYANOV et al. (1994). Contudo, a formação de $C_{10}H_8$ é importante nas condições de reação durante a desidroaromatização de CH_4 . O mecanismo principal de condensação do segundo anel aromático estaria baseado na desidrociclicização de intermediários alquilbenzênicos, formados por reação entre o C_6H_6 na fase gasosa e um alqueno adsorvido (MARCILLY, 2003). No caso particular do *n*-butilbenzeno, a transformação da cadeia lateral sobre catalisadores de Cr_2O_3/Al_2O_3 na faixa entre 683 e 783 K, pode conduzir a um segundo ciclo de cinco (metilindanos e metilindenos) ou seis átomos de carbono (tetralina, 1,2-dihidronaftaleno e naftaleno) (LAATIKAINEN et al., 1996); assim como na formação do primeiro anel aromático, a segunda ciclização é mediada por uma mistura de alquenos em equilíbrio (no caso: *trans*-1-fenil-1-buteno, *cis*-1-fenil-1-buteno, *trans*-1-fenil-2-buteno, *cis*-1-fenil-2-buteno, 4-fenil-1-buteno). De acordo com este estudo, os produtos de ciclização 1,5 não são termodinamicamente estáveis, estando sujeitos ao craqueamento, enquanto que a desidrogenação progressiva dos produtos de ciclização 1,6 é favorecida em temperaturas elevadas, tendo-se o $C_{10}H_8$ como produto final mais estável. Conclusões semelhantes foram obtidas com catalisadores de Pd suportados em boratos de alumínio e cobre (SATEK e MCMAHON, 1994): de 773 a 873 K, a relação molar entre $C_{10}H_8$ e metilindeno aumenta de 0,15 para 8,5.

Os modelos apresentados nesta seção só foram validados com alcanos e alquenos C_{2+} a temperaturas entre 100 e 300 K menores do que as praticadas na aromatização de CH_4 . Em condições tão severas, espera-se que certas reações, como o craqueamento e desalquilação, aumentem seu peso no mecanismo de reação.

IV.2. Metodologia

IV.2.1. Materiais

Foi utilizado um catalisador de Mo/HZSM-5, com Si:Al igual a 12,5 e Mo:Al igual a 0,34, conforme descrito na Seção II.2. De acordo com os resul-

tados preliminares da Seção III.4, este catalisador apresentou a maior atividade para produção de C_6H_6 dentre os ensaiados. Os valores de Mo:Al e Si:Al do suporte encontram-se na faixa ótima de trabalho sugerida na literatura (XU et al., 2003).

IV.2.2. Pré-tratamento do Catalisador

Tipicamente, 150 mg de catalisador são aquecidos em N_2 ($30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) da temperatura ambiente até 773 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), permanecendo neste patamar por 30 min. Em seguida, troca-se o gás inerte pela mistura carburante $H_2:CH_4$ (1:1, $3,0\text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$) e inicia-se o aquecimento ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) até 990 K, estacionando-se neste valor por mais 30 min. Concluído o pré-tratamento, o catalisador é resfriado ou aquecido, conforme a temperatura de reação desejada, sob fluxo de N_2 , e ao se estabilizar a temperatura, passa-se a alimentação do reator para a mistura reagente.

IV.2.3. Equipamento: Unidade de Desidroaromatização de CH_4

O equipamento utilizado foi composto por:

- a) Uma seção de admissão, regulagem de pressão, controle de vazão e mistura de gases. Os gases ingressam no painel frontal através de conexões de engate rápido de $\frac{1}{4}$ " e sua pressão é regulada em 2 barg mediante válvulas redutoras de pressão (Norgreen). Controladores de vazão mássica (MKS 1170A) ajustam o valor desejado de vazão de gás, podendo-se obter misturas ternárias de gases. Por uma linha auxiliar circula N_2 , podendo ser desviado para o reator durante o aquecimento inicial e para inertizá-lo após a carburação e reação.
- b) O forno bipartido é composto de dois blocos cerâmicos semicirculares de 26 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, com potência total de 500 W (110 V) e máxima temperatura de trabalho de 1100°C . Os blocos são isolados do ambiente com 5 cm de lã mineral e contidos em uma carcaça de alumínio.

- c) Uma válvula micrométrica, do tipo agulha é usada para controlar a contrapressão do sistema para forçar a passagem de uma pequena vazão ($1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) pelo tubo de amostragem do cromatógrafo.

Outros detalhes da unidade podem ser vistos na Figura IV-10. Esta unidade possui um segundo módulo, que compartilha a seção de admissão de gases, para execução de análises de TPO-FID, técnica que será descrita no Capítulo V.

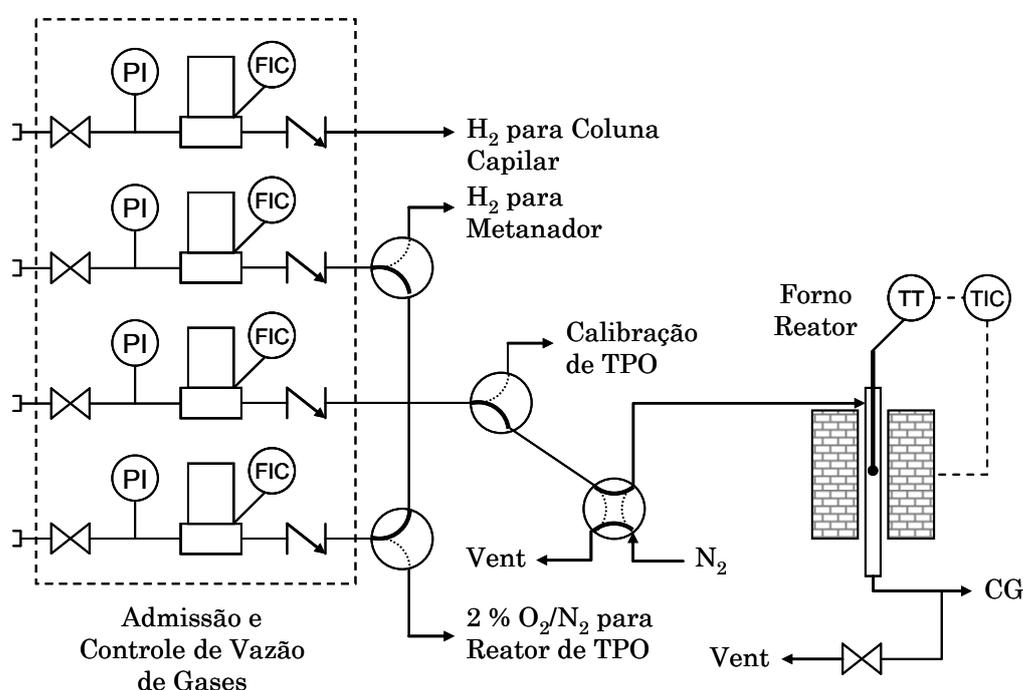


Figura IV-10. Diagrama da Unidade de Desidroaromatização de Metano

Como reator, utilizou-se um tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro interno (espessura de parede de 1 mm) e 36 cm de comprimento. Um termopar de controle do tipo K é inserido dentro do reator pelo extremo superior, permanecendo em contato com a camada superior do leito de catalisador. O projeto inicial de reator de aço inoxidável teve de ser abandonado, depois que uma severa deposição de coque obstruiu a tubulação de saída ainda no inte-

rior do forno, talvez por ação catalítica das paredes metálicas, como já foi relatado na literatura (KOPINKE et al., 1988).

O leito de catalisador é precedido por uma camada de quartzo moído de 40 mm, que tem por objetivo favorecer o pré-aquecimento da carga até a temperatura de reação, e é sustentado inferiormente por um tampão de lã de quartzo. Ensaios em branco confirmaram o caráter inerte destes materiais.

Para testar a uniformidade do fluxo de calor da parede do forno para o reator, foram colocados dois termopares idênticos, um de controle e outro de leitura, dentro do reator, separados axialmente pelo comprimento máximo previsto para o leito de catalisador durante o experimento: 30 mm. O conjunto de termopares foi deslocado ao longo do reator até uma região onde as diferenças acusadas entre ambas as leituras não superassem 1°C. O termopar de controle foi então afixado nesta posição.

Um problema previsto foi a condensação de $C_{10}H_8$ e hidrocarbonetos mais pesados em pontos frios da linha de saída do reator, particularmente na válvula micrométrica de controle de contrapressão. Para evitar o seu entupimento, um coletor frio recheado com pequenas esferas de vidro foi inserido antes da válvula e lavado periodicamente com acetona para remover os depósitos.

IV.2.4. Técnicas Analíticas

Para análise da corrente efluente do reator, utilizou-se um cromatógrafo em fase gasosa (Chrompack 9001) equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID). Os sinais dos detectores são enviados para um módulo de aquisição de dados (Star 800) e processados digitalmente pelo programa proprietário (Varian Star 5.5).

O sistema de amostragem, por onde se passa continuamente uma pequena fração do efluente do reator, consiste em duas válvulas de seis vias (Vici) acionadas simultaneamente para injetar as amostras nas duas colu-

nas cromatográficas. Os volumes injetados são, aproximadamente, de 100 μL para a coluna de peneira molecular de carbono (ShinCarbon ST 80/100) e de 10 μL para a coluna capilar de dimetilpolisiloxano (CP-Sil 5CB).

Na coluna de peneira molecular ocorre a separação de H_2 , Ar, CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 . Os três primeiros componentes são quantificados por TCD. O gás de arraste utilizado foi N_2 em vez de He, pois este último apresenta uma baixa sensibilidade para o H_2 , cuja quantificação precisa é importante para calcular a conversão de CH_4 . O efluente do TCD é direcionado como parte da corrente de N_2 de reposição do detector FID, quantificando-se assim o CH_4 injetado na peneira molecular, mais os constituintes da fração C_2 . O programa de temperatura do forno do cromatógrafo e as vazões de gás de arraste foram ajustadas para evitar a superposição dos picos eluídos de cada coluna.

Os produtos aromáticos são separados na coluna capilar e quantificados pelo detector FID. O volume de gás injetado (10 μL) e o diâmetro da coluna (0,53 mm) permitiram a injeção direta da amostra na coluna sem saturar a fase ativa. Dessa forma, erros de amostragem por discriminação dos componentes mais pesados, basicamente o C_{10}H_8 , foram minimizados. O gás de arraste é neste caso H_2 , cuja vazão é controlada por um MKS 1179A, localizado junto com os outros controladores mássicos da unidade.

Devido à diferença de ordem de grandeza da concentração de CH_4 em relação aos produtos aromáticos, a sensibilidade do FID é aumentada em um fator de 100 após a passagem do CH_4 e imediatamente antes do começo da chegada dos compostos aromáticos ao detector. A Figura IV-11 mostra um cromatograma típico de ambos os detectores. O primeiro pico de CH_4 no FID corresponde à amostra injetada na coluna capilar, enquanto o segundo pico de CH_4 provém do efluente do TCD. Com esta configuração combinam-se a boa separação entre os picos de C_2H_4 e C_2H_6 na peneira molecular e a elevada sensibilidade do FID para a determinação destes hidrocarbonetos, presentes em baixa proporção no efluente do reator.

Os produtos líquidos foram misturados em linha com uma corrente de CH_4 , valendo-se para isto de uma bomba de seringa. As linhas de transferência desde o ponto de mistura até o cromatógrafo foram aquecidas a 200°C . O C_{10}H_8 , sólido a temperatura ambiente, foi dissolvido em C_6H_6 e esta solução foi injetada na corrente de CH_4 .

O programa de temperatura do forno é composto por um primeiro patamar a 80°C , até a dessorção do C_6H_6 da coluna capilar (4,5 min), momento em que se inicia o aquecimento até 200°C ($40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Após 12 min, todo produto quantificável é eluído da coluna. Logo, aplica-se uma rampa de aquecimento até 240°C para eliminar qualquer impureza pesada que porventura pudesse ter chegado à coluna. O ciclo de análise, incluindo-se a etapa de resfriamento do forno, demora 25 min.

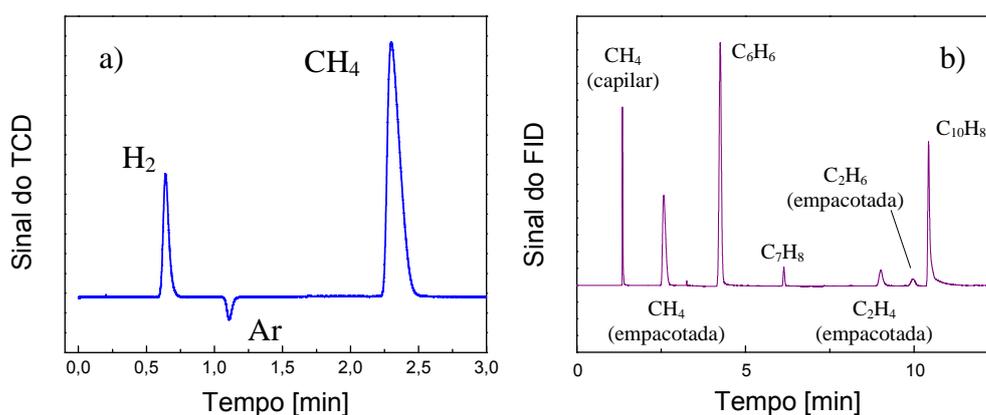


Figura IV-11. Cromatograma típico obtido durante uma corrida: a) TCD; b) FID.

IV.2.5. Calibração dos Instrumentos

Os controladores de vazão mássica foram calibrados, utilizando-se um medidor de vazão digital (Varian Optiflow 1020), verificando-se a resposta linear na faixa de trabalho.

Os fatores de resposta dos detectores cromatográficos para os diferentes componentes foram determinados em relação ao CH_4 , dado que este

componente encontra-se sempre presente na mistura reagente. Os fatores de resposta obtidos estão na Tabela IV-5.

Tratando-se dos pares CH₄:Ar, CH₄:H₂, CH₄:C₂H₆ e CH₄:C₂H₄, misturas gasosas com composição dentro da faixa de interesse foram injetadas na coluna de peneira molecular de carbono. No caso do H₂ e do Ar, os fatores foram determinados para o TCD, enquanto para os hidrocarbonetos C₂'s, as áreas relacionadas foram as obtidas no FID.

Tabela IV-5. Fatores de resposta relativos ao CH₄ dos detectores cromatográficos. (*) Picos da peneira de carvão ativado quantificados pelo FID.

Componente	Fator	Detector
H ₂	0,372	TCD
Ar	0,281	TCD
C ₂ H ₄	5,78·10 ⁻³	FID (*)
C ₂ H ₆	5,67·10 ⁻³	FID (*)
C ₆ H ₆	1,58·10 ⁻³	FID
C ₇ H ₈	1,35·10 ⁻³	FID
C ₁₀ H ₈	3,91·10 ⁻⁴	FID

IV.2.6. Testes Catalíticos

O estudo cinético da reação foi precedido por uma análise da adequação do modelo fluidodinâmico ideal de escoamento empistonado à configuração do leito a ser utilizada neste trabalho, assim como também a verificação de potenciais interferências por resistência à transferência de massa e calor na interface sólido – gás e no interior dos macroporos do catalisador.

Confirmada a ausência de fenômenos de transporte que pudessem mascarar a cinética intrínseca de reação, o efeito das variáveis de processo foi analisado. Estas variáveis foram: temperatura, tempo espacial e composição da alimentação (mediante relações H₂:CH₄, Ar:CH₄, C₂H₄:CH₄ e C₂H₆:CH₄).

O efeito da temperatura foi pesquisado na faixa entre 890 K e 1010 K. Esta faixa é limitada inferiormente pela redução da atividade catalítica e da conversão de equilíbrio termodinâmico, e conseqüentemente da conversão de CH_4 mensurável com precisão. Neste caso, a parcela do erro experimental associada à técnica analítica torna-se importante.

O tempo de amostragem variou-se entre 1,5 e 5 min, tempo suficiente para a mistura reagente deslocar o gás inerte que previamente ocupara o reator, porém limitado pela desativação do catalisador por deposição de coque. Na Figura IV-12 mostra os resultados de um experimento realizado em idênticas condições (970 K, $6,0 \text{ mg}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ de CH_4 puro) na Unidade de Desidroaromatização de Metano (cromatôgrafo em fase gasosa) e na Unidade Multipropósito (espectrômetro de massas). Neste caso, um tempo de amostragem de 5 min mostrou-se satisfatório.

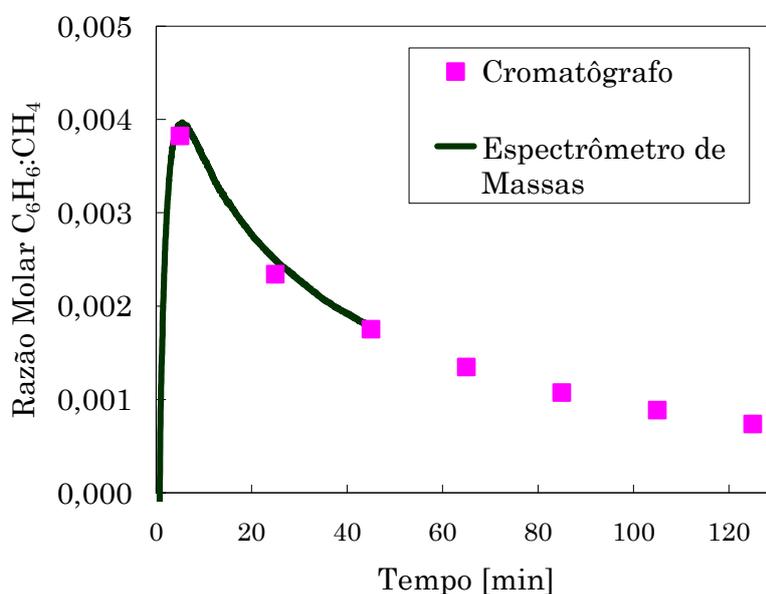


Figura IV-12. Ajuste do tempo de amostragem, mediante réplicas de um experimento nas unidades com cromatôgrafo gasoso e com espectrômetro de massas (970 K, $6,0 \text{ mg}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ de CH_4 puro).

O tempo espacial, definido como a massa de catalisador dividida pela vazão molar total de alimentação ($\tau \equiv m_{cat} \cdot (Q_{T,e})^{-1}$), foi variado entre 0,6 e 10 mg·s· μmol^{-1} . O limite superior é dado pela quantidade máxima do catalisador que garante um leito isotérmico (aprox. 200 mg) e pela mínima vazão de CH₄ que não apresenta resistências difusivas à transferência de massa. O limite inferior é dado pela máxima vazão de gás que pode ser fornecida pelos controladores mássicos e pela mínima massa de catalisador que garante ausência de dispersão axial no leito.

IV.2.7. Cálculos de Conversão de CH₄, Rendimento e Seletividade de Produtos

Nos primeiros trabalhos publicados sobre o assunto, o coque sólido e os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares gasosos, inclusive o C₁₀H₈, não eram computados no balanço de carbono (CHEN et al., 1995), o que gerava seletividades em C₆H₆ superestimadas.

Posteriormente, foi introduzido o uso de um padrão interno de gás inerte na alimentação (N₂, WANG et al., 1997a; Ar, LIU et al., 1997a), de forma que a conversão pudesse ser calculada a partir da variação da relação de áreas do inerte e do CH₄ entre a entrada e a saída do reator. Utilizando a definição convencional de conversão de CH₄ (X_{CH_4}), tem-se:

$$X_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{Q_{\text{CH}_4,s}}{Q_{\text{CH}_4,e}} = 1 - \left(\frac{Q_{\text{CH}_4,s}}{Q_{\text{Ar}}} \right) \left(\frac{Q_{\text{Ar}}}{Q_{\text{CH}_4,e}} \right) = 1 - \frac{q_{\text{Ar},e}}{q_{\text{Ar},s}} = 1 - \frac{r_{\text{Ar},e}}{r_{\text{Ar},s}} \quad (\text{IV.12})$$

onde $Q_{i,s}$ e $Q_{i,e}$ são as vazões molares de entrada e saída do reator, q_{Ar} é a relação molar Ar:CH₄ e r_{Ar} é a relação de áreas cromatográficas.

Este procedimento de cálculo apresenta limitações quanto a sua precisão. Supondo que $r_{\text{Ar},e}$ e $r_{\text{Ar},s}$ se comportassem como variáveis aleatórias

normais e estatisticamente independentes, a variância de X_{CH_4} pode ser estimada por propagação das incertezas nas relações entre as áreas de Ar e CH_4 (GRABE, 2005):

$$\begin{aligned} \sigma_{X_{\text{CH}_4}}^2 &= E\left\{\left(X_{\text{CH}_4} - \mu_{X_{\text{CH}_4}}\right)^2\right\} \\ &\approx \left(\frac{\partial X_{\text{CH}_4}}{\partial r_{\text{Ar},e}} \bigg|_{\left(\begin{smallmatrix} \mu_{r_{\text{Ar},e}} \\ \mu_{r_{\text{Ar},s}} \end{smallmatrix}\right)}\right)^2 \sigma_{r_{\text{Ar},e}}^2 + \left(\frac{\partial X_{\text{CH}_4}}{\partial r_{\text{Ar},s}} \bigg|_{\left(\begin{smallmatrix} \mu_{r_{\text{Ar},e}} \\ \mu_{r_{\text{Ar},s}} \end{smallmatrix}\right)}\right)^2 \sigma_{r_{\text{Ar},s}}^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

onde $\mu_{X_{\text{CH}_4}}$ e $\mu_{r_{\text{Ar}}}$ são os valores verdadeiros, e $\sigma_{X_{\text{CH}_4}}^2$ e $\sigma_{r_{\text{Ar}}}^2$ as variâncias de X_{CH_4} e r_{Ar} , respectivamente. Considerando-se que o erro em r_{Ar} seja pequeno, substitui-se $\mu_{r_{\text{Ar}}} = \hat{r}_{\text{Ar}}$ (valor medido) e \hat{X}_{CH_4} , estimada a partir da definição anterior, obtendo-se:

$$\frac{\sigma_{X_{\text{CH}_4}}^2}{\left(\hat{X}_{\text{CH}_4}\right)^2} \approx \left(\frac{1 - \hat{X}_{\text{CH}_4}}{\hat{X}_{\text{CH}_4}}\right)^2 \left(\frac{\sigma_{r_{\text{Ar},e}}^2}{\left(\hat{r}_{\text{Ar},e}\right)^2} + \frac{\sigma_{r_{\text{Ar},s}}^2}{\left(\hat{r}_{\text{Ar},s}\right)^2}\right) \quad (\text{IV.14})$$

O erro na composição da mistura de alimentação é devido essencialmente ao erro analítico do CG. Entretanto, a relação molar na saída do reator depende de outras fontes de erro experimental, tais como a pesagem e montagem do leito de catalisador, vazão molar de reagentes, etc. Como a

conversão é baixa, pode-se admitir que $\hat{r}_{\text{Ar},s} \approx \hat{r}_{\text{Ar},e}$, de forma que $\frac{\sigma_{r_{\text{Ar},s}}}{\hat{r}_{\text{Ar},s}} \geq \frac{\sigma_{r_{\text{Ar},e}}}{\hat{r}_{\text{Ar},e}}$,

e o coeficiente de variação para a conversão fica:

$$\frac{\sigma_{X_{CH_4}}}{\hat{X}_{CH_4}} \geq \sqrt{2} \left(\frac{1 - \hat{X}_{CH_4}}{\hat{X}_{CH_4}} \right) \left(\frac{\sigma_{r_{Ar}}}{\hat{r}_{Ar,e}} \right) \quad (IV.15)$$

O fator que precede o coeficiente de variação de $r_{Ar,e}$ amplifica a incerteza de sua estimativa para valores de X_{CH_4} baixos, que é justamente o caso deste sistema reacional, limitado a conversões de equilíbrio entre 5 e 15 %.

Para quantificar estes erros, o coeficiente de variação da relação entre as áreas cromatográficas, $\sigma_{r_{Ar}} \cdot (\hat{r}_{Ar,e})^{-1}$, foi estimado mediante 50 réplicas da análise cromatográfica de uma mistura padrão 10 % de Ar em CH₄, chegando-se a um valor de 0,018. Isto é, apesar da boa precisão da medida cromatográfica, a proximidade entre os valores de $\hat{r}_{Ar,e}$ e $\hat{r}_{Ar,s}$ propaga sérias incertezas na estimativa da conversão.

Para obter uma estimativa do erro experimental global, foram executadas cinco réplicas de uma corrida padrão (1010 K e 105 kPa; CH₄ puro, 10,0 s·mg·μmol⁻¹). Os coeficientes de variação em escala percentual, $100 \cdot \sigma_{r_i} \cdot (\hat{r}_{i,s})^{-1}$, são mostrados na Figura IV-13. Observa-se que o H₂, o C₆H₆ e o C₇H₈ apresentam uma boa reprodutibilidade, da ordem de grandeza de um erro experimental cromatográfico típico (2 %). No caso do C₁₀H₈, observa-se um aumento do erro experimental que pode ser explicado pelo maior erro analítico associado a esta medição. Entretanto, a maior incerteza acompanhou a determinação do C₂H₆, apesar do erro analítico deste ser comparável com o do C₂H₄; a proximidade do pico de C₁₀H₈ pode influenciar a medição da sua área cromatográfica. Pode-se concluir que, nestas condições experimentais, a precisão dos resultados de composição do gás efluente do reator depende fundamentalmente da precisão da técnica analítica empregada.

Um método alternativo ao padrão interno quando se trata de baixa conversão, consiste em utilizar o próprio CH₄ para amarrar a composição dos produtos quantificados pelo TCD e pelo FID mediante os balanços de massa elementares de C e H no reator. Com esta finalidade, retas de cali-

bração foram ajustadas para a relação entre a razão de áreas de cada produto a respeito do CH_4 , e a razão molar de ambos os compostos.

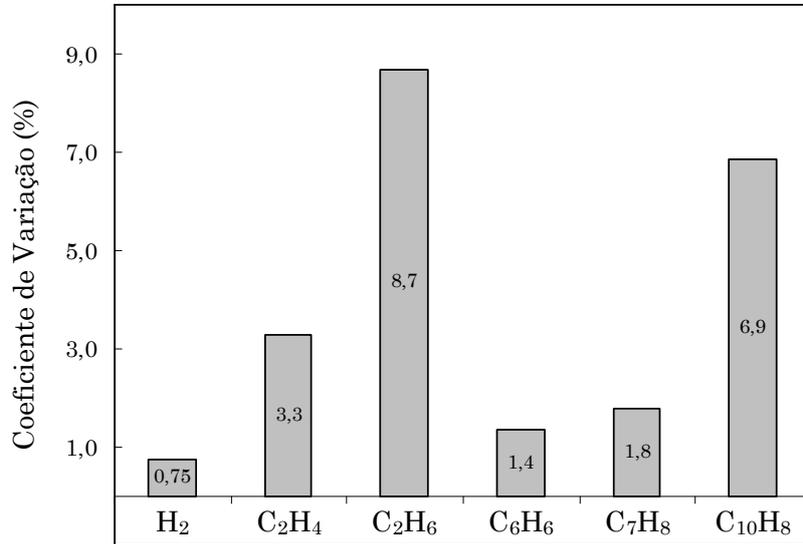


Figura IV-13. Coeficientes de variação percentuais do erro experimental para cada produto quantificado por cromatografia gasosa (média de 5 réplicas). Experimentos realizados com CH_4 puro a 1010 K e $10,0 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

Por balanço atômico global para o C e para o H no reator, em estado estacionário, obtém-se a seguinte relação:

$$0 = \sum_{j=1}^{n_g} Q_{\text{C}_j,e} - \sum_{j=1}^{n_g} Q_{\text{C}_j,s} - Q_{\text{C},K} \quad (\text{IV.16})$$

$$0 = \sum_{j=1}^{n_g} Q_{\text{H}_j,e} - \sum_{j=1}^{n_g} Q_{\text{H}_j,s} - Q_{\text{H},K} \quad (\text{IV.17})$$

onde Q_{C_j} e Q_{H_j} referem-se às vazões molares equivalentes de C e H no componente j , e $Q_{\text{C},K}$ e $Q_{\text{H},K}$ são as taxas de deposição de H e C na forma de co-

que sobre o catalisador, respectivamente. Definindo-se as seguintes quantidades:

- a composição aproximada do coque, $(\text{H/C})_{\text{K}} = \frac{Q_{\text{H,K}}}{Q_{\text{C,K}}}$;
- a seletividade ao coque ($S_{\text{K}} = \frac{Q_{\text{C,K}}}{Q_{\text{CH}_4,e}}$),

e introduzindo-as nos balanços, o valor de X_{CH_4} e S_{K} em função das relações molares medidas na entrada e saída do reator é dado por:

$$X_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{n_g} \left[(\text{H/C})_{\text{K}} n_{\text{C}_j} - n_{\text{H}_j} \right] q_{j,e}}{\sum_{j=1}^{n_g} \left[(\text{H/C})_{\text{K}} n_{\text{C}_j} - n_{\text{H}_j} \right] q_{j,s}} \quad (\text{IV.18})$$

$$S_{\text{K}} = \sum_{j=1}^{n_g} n_{\text{C}_j} \left[q_{j,e} - (1 - X_{\text{CH}_4}) q_{j,s} \right] \quad (\text{IV.19})$$

Deve-se salientar que este método já foi utilizado na literatura, considerando-se que o coque não possui H na sua composição ($(\text{H/C})_{\text{K}} = 0$; HA et al., 2002).

Com estes valores, a produtividade e seletividade em base carbono de cada produto podem ser calculadas:

$$\gamma_i \equiv n_{\text{C}_i} \left[(1 - X_{\text{CH}_4}) q_{i,s} - q_{i,e} \right] \quad (\text{IV.20})$$

$$S_i \equiv \frac{\gamma_i}{X_{\text{CH}_4}} \quad (\text{IV.21})$$

A produtividade em coque (γ_K) é obtida a partir da soma das produtividades das espécies gasosas:

$$\gamma_K \equiv 1 - \gamma_{HC} = 1 - \sum_{\substack{HC \\ \text{gasosos}}} \gamma_i = X_{CH_4} S_K \quad (IV.22)$$

Estas fórmulas foram praticadas em uma planilha de cálculo Excel® para o processamento dos dados experimentais.

IV.3. Resultados Obtidos

IV.3.1. Fluidodinâmica do Reator

IV.3.1.1 Gradiente de Pressão Axial

O gradiente de pressão ao longo do leito foi estimado mediante a diferença entre a pressão manométrica, medida a montante do leito catalítico, para os casos do reator com catalisador e sem catalisador (porém, com o pré-leito de quartzo).

O teste foi realizado com CH₄ na condição de pior caso: maior valor de temperatura de reação (1010 K; menor densidade e maior viscosidade do gás), comprimento de leito (30 mm) e vazão molar de gás (100 cm³·min⁻¹), e menor tamanho de partícula (125 – 250 μm), obtendo-se como resultado uma diferença de pressão inferior a 3 kPa devida ao leito; isto é, algo inferior a 3 % da pressão na saída do reator (105 kPa). Tendo-se em vista que os experimentos cinéticos foram conduzidos em condições menos rigorosas do que as aqui testadas, admitiu-se como válida a hipótese de operação isobárica do reator.

IV.3.1.2 Transferência de Massa e Energia Interparticular

O modelo de escoamento empistonado ideal é normalmente aplicado para a interpretação de dados cinéticos em reatores tubulares operando em modo integral. O modelo baseia-se em duas hipóteses fundamentais, relativas à transferência de massa, energia e momento entre as partículas constituintes do leito:

- Gradientes de composição, temperatura e velocidade na direção radial são desprezíveis.
- O transporte de massa e energia na direção axial dá-se unicamente pelo mecanismo de convecção.

Qualitativamente, estas hipóteses são atendidas quanto menores são o diâmetro do leito (d_B) e as partículas de catalisador (d_p), e maior é o comprimento do leito (L_B).

No primeiro caso, ainda deve-se satisfazer uma relação mínima entre os diâmetros do reator e das partículas de catalisador, evitando-se que o aumento da porosidade local na região próxima à parede do reator ocasione escoamento canalizado (CHU e NG, 1989). Um critério apropriado considera que $d_B \cdot d_p^{-1} \geq 8$ (BERGER et al., 2002), que é satisfeito nas condições experimentais desta tese ($d_p = 425 \mu\text{m}$; $d_B = 4 \text{ mm}$).

O comprimento do leito catalítico é limitado superiormente pela perda de carga total do leito e pela uniformidade de fluxo de calor irradiado pelas paredes do forno. Contudo, leitos com até 30 mm de comprimento (aproximadamente 200 mg de catalisador) foram avaliados nestes aspectos com sucesso.

O mínimo comprimento do leito é tal que a dispersão axial de massa e calor impeça a aplicação do modelo fluidodinâmico ideal de escoamento empistonado. Este fenômeno é percebido quando o catalisador é muito ativo, atingindo-se altas conversões em curtos trechos de leito. O gradiente de

composição axial resultante é muito elevado, o que leva a uma dispersão (molecular e turbulenta) não desprezível.

Crítérios simplificados estão disponíveis na literatura para reações de ordem n e permitem estimar a mínima relação entre comprimento do leito e diâmetro de partícula para garantir desvios inferiores a 5 % entre o modelo de escoamento empistonado e o modelo com dispersão axial (MEARS, 1971):

$$\frac{L_B}{d_p} > \frac{20n}{Pe_p} \ln \left(\frac{1}{1 - \chi_{\text{CH}_4}} \right) \quad (\text{IV.23})$$

O cenário mais crítico corresponde ao caso de maior conversão de CH_4 e menor número de Péclet (baseado no diâmetro de partícula, $Pe_p = \frac{U \cdot d_p}{D_{\text{ax,CH}_4}}$).

O experimento que apresentou as condições de pior caso foi caracterizado por uma alimentação de 12,5 % de CH_4 diluído em Ar, com um tempo espacial de $10,0 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e uma conversão de 21 % sobre um leito de partículas de catalisador com diâmetro mínimo de $250 \mu\text{m}$ e comprimento de 20 mm.

Os cálculos para estimação do Pe_p podem ser consultados no Apêndice I, obtendo-se nesta condição $Pe_p = 0,52$. Devido a que a ordem de reação não é conhecida a priori, deve-se utilizar um valor conservativo, porém razoável (por exemplo, $n = 2$). Nesse caso, o critério exige:

$$\frac{L_B}{d_p} > \frac{20 \cdot 2}{0,52} \ln \left(\frac{1}{1 - 0,21} \right) = 18 \quad (\text{IV.24})$$

Logo, $L_B > 4,5 \text{ mm}$, e o critério é satisfeito.

IV.3.1.3 Dispersão na Seção Vazia do Reator

Devido ao arranjo construtivo utilizado, o leito de catalisador ocupa apenas uma pequena fração do volume do reator. Portanto, voltou-se a atenção para os possíveis efeitos de dispersão axial na parte vazia do tubo. O teste consistiu em aplicar um degrau na composição da corrente de alimentação, passando-se de N_2 para CH_4 , na menor temperatura de reação (890 K), condição em que se tem a maior densidade e, portanto, a menor velocidade superficial do gás. O efluente do reator foi alimentado diretamente no TCD do cromatógrafo, para analisar a fração molar de CH_4 nesta corrente. O volume que ocuparia o leito de catalisador foi preenchido com partículas de quartzo. Na Figura IV-14 mostra-se a curva de deslocamento do N_2 por parte do CH_4 . Pode-se observar que o tempo morto é da ordem de 15 a 60 s e que, para vazões superiores a $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, o desvio em relação ao degrau aplicado é pouco significativo. Deste modo, conclui-se que os modos de mistura são pouco importantes no sistema estudado. Em todos os casos, o transiente dado pela troca de alimentação de gás inerte para a mistura reagente é completo após 3 min.

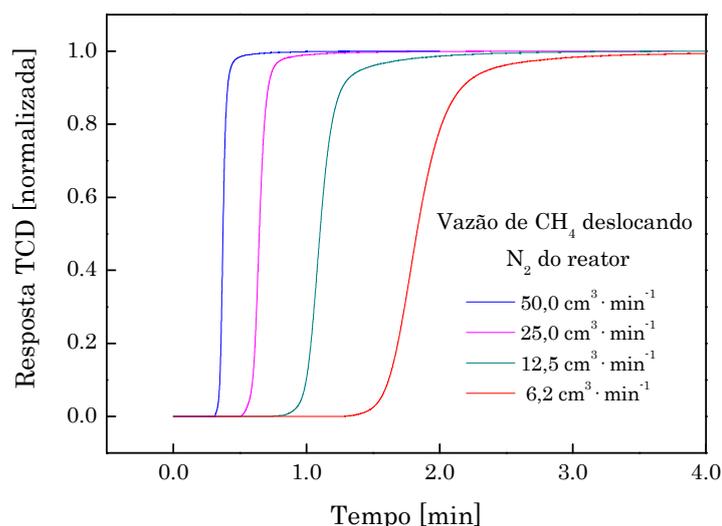


Figura IV-14. Dispersão axial na seção vazia do reator, em função da vazão volumétrica de CH_4 .

IV.3.2. Resistência à Transferência de Massa e Calor na Interfase Gás – Sólido

Escolheram-se os seguintes critérios para testar a importância da resistência difusional à transferência de massa e calor externa às partículas de catalisador (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2000):

$$\frac{nR_{obs}}{k_g a_p C_{i,b}} \leq 0,05 \quad (IV.25)$$

$$\left(\frac{E_{ap}}{RT_b} \right) \left(\frac{\Delta H_r k_g C_{CH_4,b}}{hT_b} \right) \left(\frac{R_{CH_4}}{k_g \cdot a_p \cdot C_{CH_4,b}} \right) \leq 0,05 \quad (IV.26)$$

Experimentalmente, obteve-se uma energia de ativação aparente a partir dos dados experimentais a baixo tempo espacial, com $T_{ref} = 950$ K.

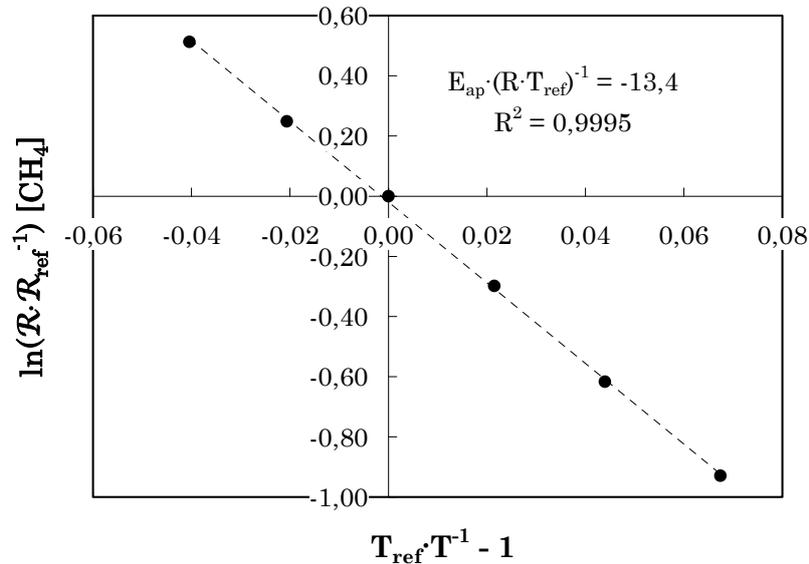


Figura IV-15. Estimação da energia de ativação aparente da aromatização de CH₄. Dados entre 890 e 990 K, com $T_{ref} = 950$ K.

$$\frac{E_{ap}}{R} = 13,4 \cdot T_{ref} = 13,4 \cdot 950 = 12,7 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (\text{IV.27})$$

Os cálculos são detalhados no Apêndice I. O valor dos fatores do lado esquerdo das equações IV.25 e IV.26 foram estimados em 0,002 e 0,02, respectivamente. Logo, os critérios são satisfeitos e os gradientes de concentração e temperatura no filme poderão ser considerados desprezíveis.

IV.3.3. Resistência à Transferência de Massa e Calor Intraparticular

Diversos critérios existem na literatura para estimar gradientes intraparticulares de concentração e temperatura (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2000). Todavia, estes métodos baseiam-se em dados de propriedades físicas efetivas, tais como difusividade e condutividade térmica das pastilhas de catalisador. Normalmente, estes parâmetros devem ser estimados com base em dados de sistemas semelhantes. Alternativamente, pode-se recorrer à experimentação como prova definitiva para eliminar dúvidas em relação às possíveis resistências difusionais. Este último enfoque foi adotado no presente trabalho.

Para verificar a existência de fenômenos difusivos nos macroporos das partículas de catalisador que possam mascarar a cinética intrínseca, foram executados dois experimentos, variando-se o tamanho de partícula de catalisador. Para isto, trabalhou-se com duas frações do mesmo lote, com tamanho de partícula entre 125 e 250 μm , e 250 e 415 μm . Os experimentos foram conduzidos na maior temperatura utilizada nos estudos cinéticos (2,5 $\text{s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$; 1010 K; 105 kPa), dados que esta seriam a condição mais favorável para evidenciar potenciais fenômenos de difusão intraparticular.

Os resultados, mostrados na Figura IV-16, garantem que os efeitos difusionais na transferência de massa e calor intraparticulares são pouco significativos nas condições testadas.

IV.3.4. Efeito da Temperatura e do Tempo Espacial

Esta série de experimentos avaliou em conjunto os efeitos da temperatura de reação e do tempo espacial da alimentação no reator sobre a conversão de CH_4 e a distribuição dos produtos de reação. Um plano experimental foi praticado em sete níveis de temperatura (890; 910; 930; 950; 970; 990 e 1010 K) e para cinco valores de tempo espacial (0,6; 1,3; 2,5; 4,4 e 10,0 $\text{s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$).

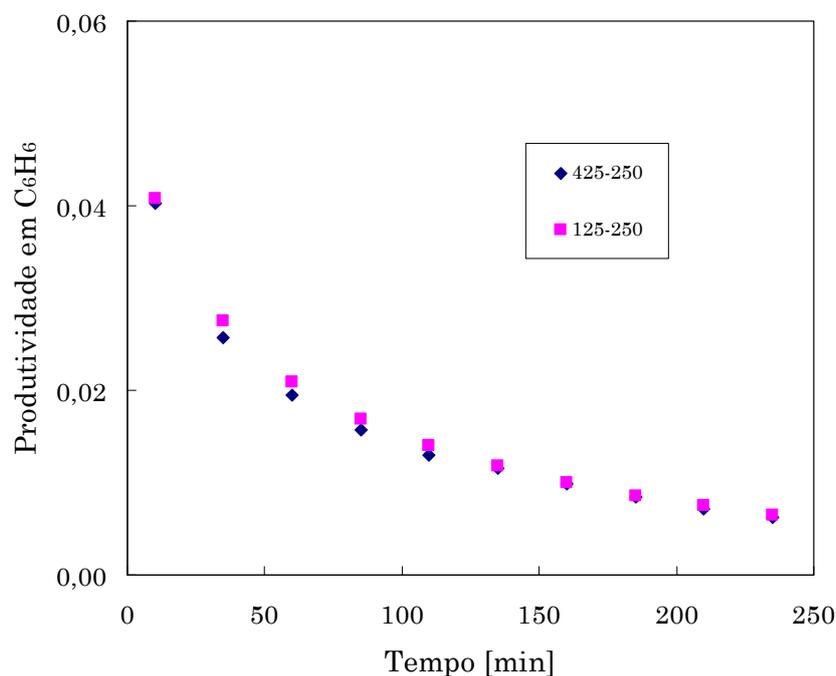


Figura IV-16. Produtividade em C_6H_6 em função do tempo de reação para diferentes tamanhos de partículas [em μm] (10% Ar em CH_4 ; 2,5 $\text{s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$; 1010 K; 105 kPa).

Em todos os experimentos, a conversão global de CH_4 aumentou continuamente ao se elevar a temperatura de reação (Figura IV-17), assim como também o valor de equilíbrio atingível a cada temperatura, coerente com o caráter endotérmico das reações de desidrogenação e aromatização.

O principal produto da reação, o C_6H_6 , foi obtido com seletividade entre 34 e 68 % do CH_4 reagido. A produtividade obtida em função do tempo espacial é mostrada na Figura IV-18.

O $C_{10}H_8$ foi o segundo produto em abundância detectado no efluente do reator, com seletividades entre 7 e 18 % do CH_4 reagido, valores sensivelmente menores que o 60 % esperado no equilíbrio (ver Seção I.1). A produtividade em $C_{10}H_8$ em função do tempo espacial é exibida na Figura IV-19.

O terceiro produto aromático, o C_7H_8 , ocorreu com seletividade muito baixa, entre 2 e 4 % do CH_4 convertido. O seu comportamento cinético é semelhante ao do C_6H_6 , porém sua produtividade tende a cair para conversões de CH_4 (e tempos espaciais) elevados (Figura IV-20).

Os únicos hidrocarbonetos não aromáticos detectados foram o C_2H_4 e o C_2H_6 : o primeiro consumiu entre 1,8 e 12 % do CH_4 (Figura IV-21), enquanto o segundo obteve-se com seletividade mais baixa, entre 0,5 e 3,0 % (Figura IV-22). Os dois produtos apresentam um máximo de rendimento em tempos espaciais intermediários. O rendimento total da fração C_2 é mostrado na Figura IV-23.

O coque depositado no catalisador, junto com os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares não detectados cromatograficamente, absorveram entre 10 e 46 % do total do CH_4 consumido (Figura IV-24).

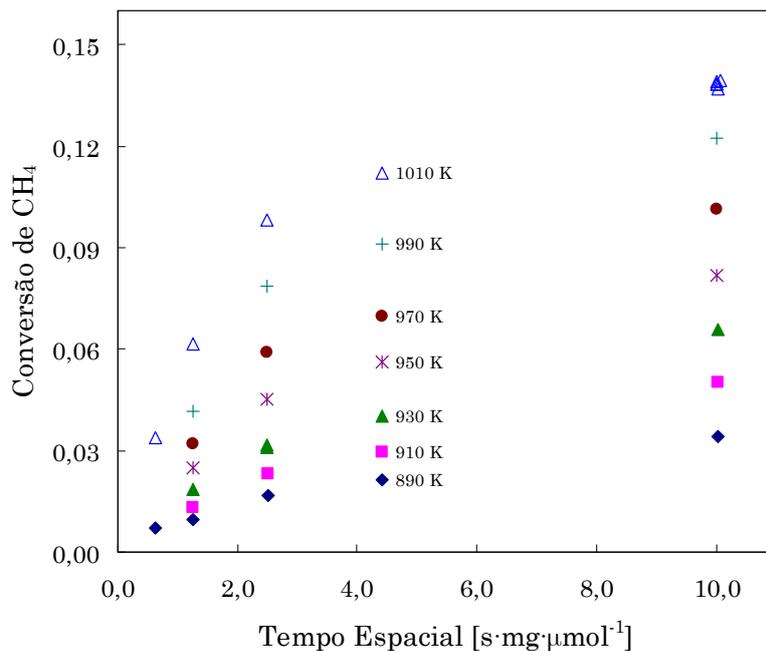


Figura IV-17. Conversão de CH₄ em função do tempo espacial, para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

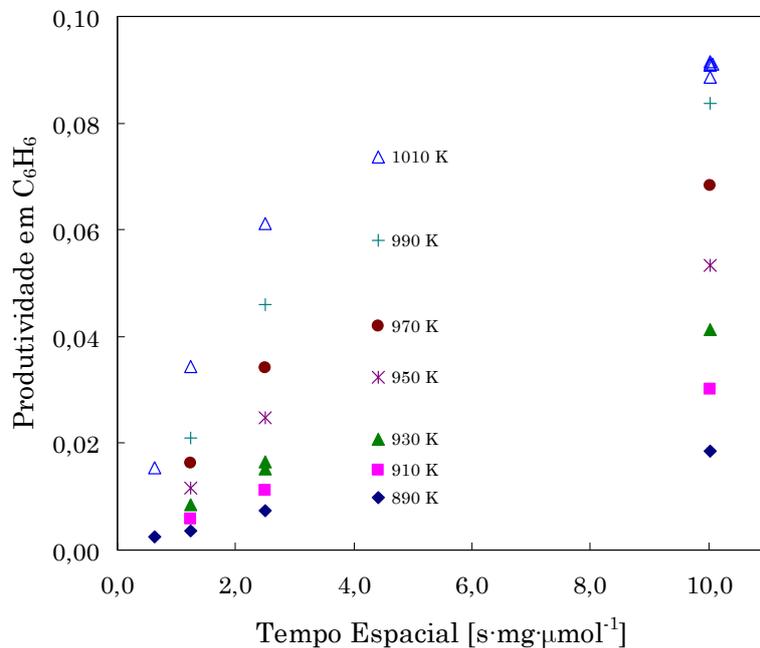


Figura IV-18. Produtividade em C₆H₆ em função do tempo espacial para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

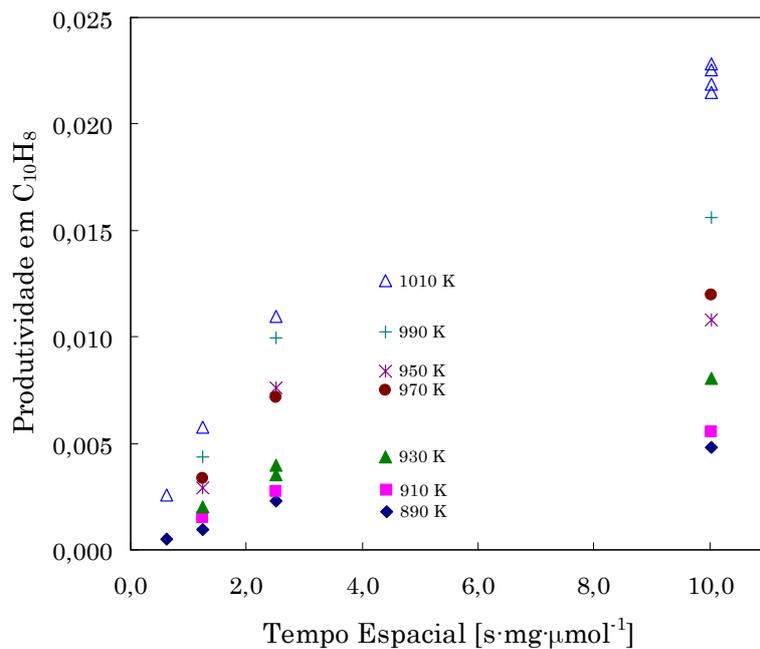


Figura IV-19. Produtividade em C₁₀H₈ em função do tempo espacial para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

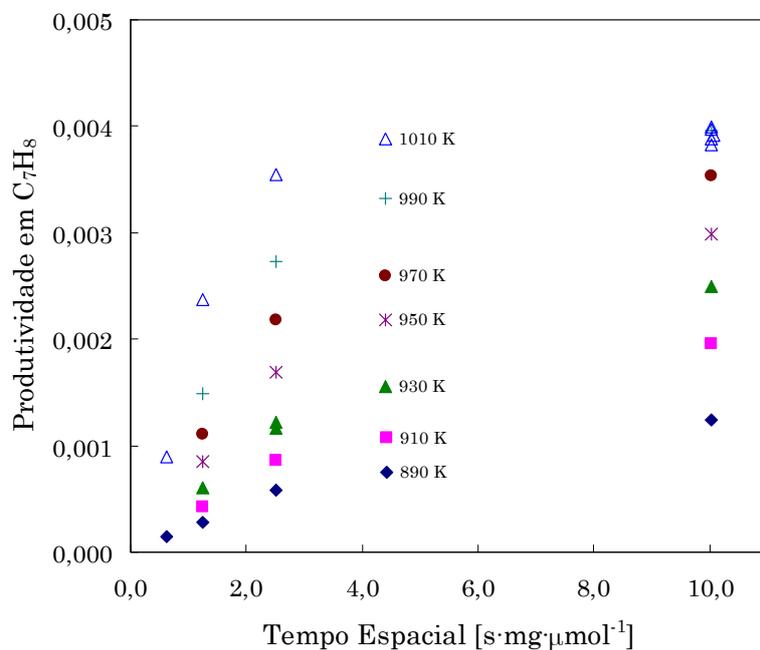


Figura IV-20. Produtividade em C₇H₈ em função do tempo espacial para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

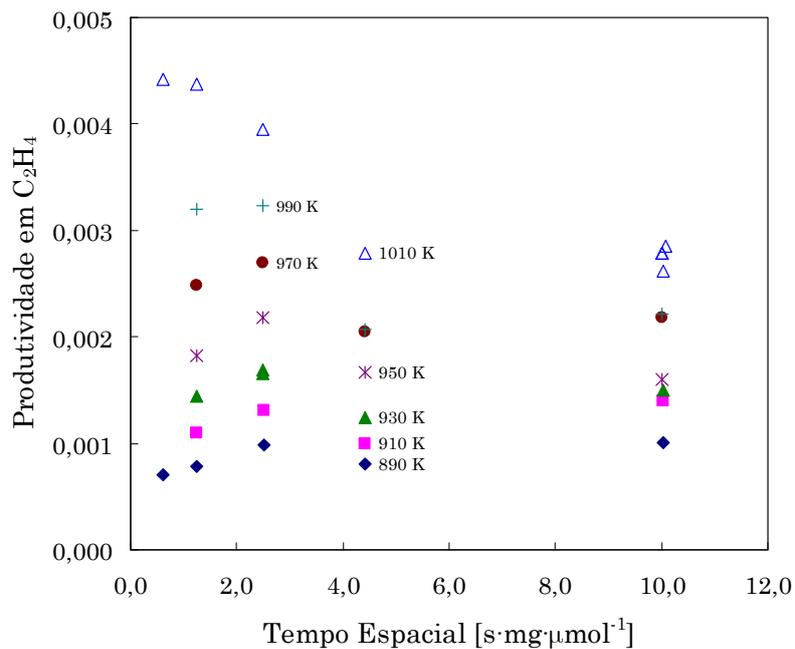


Figura IV-21. Produtividade em C₂H₄ em função do tempo espacial para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

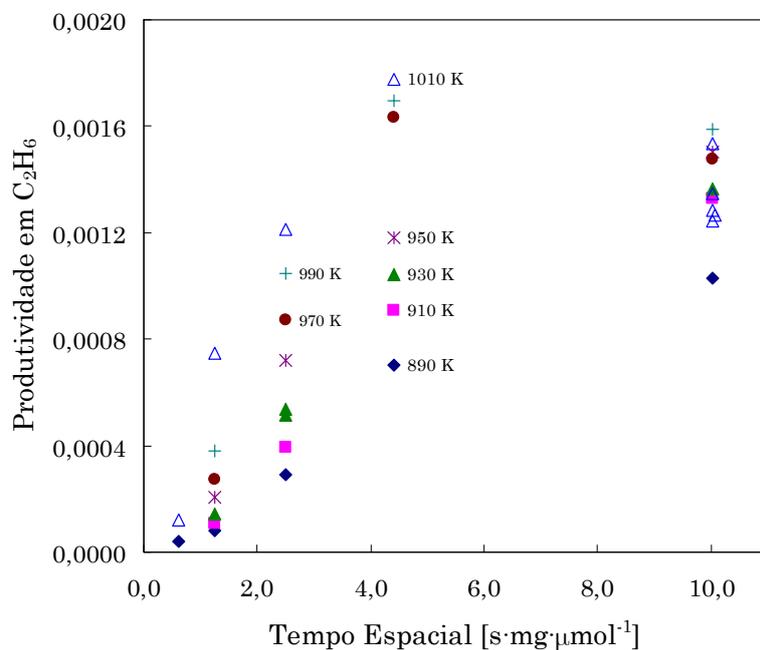


Figura IV-22. Produtividade em C₂H₆ em função do tempo espacial para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

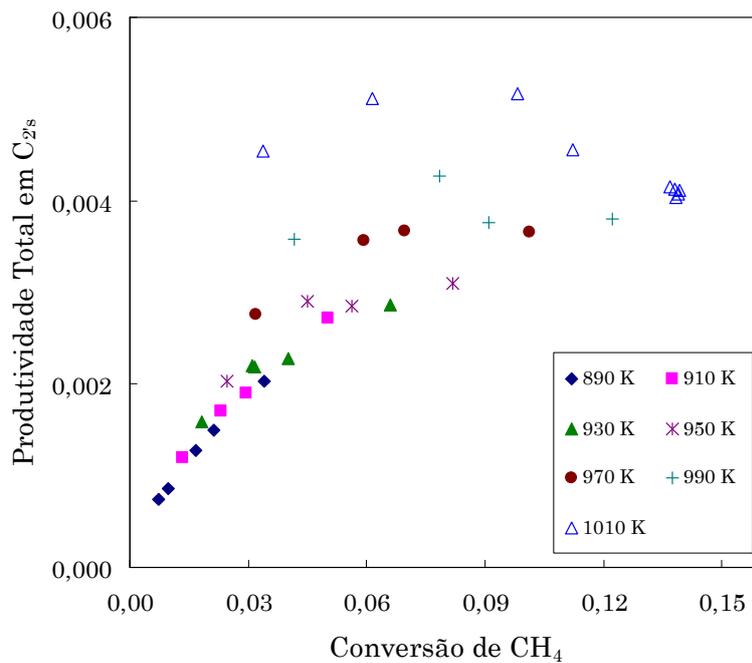


Figura IV-23. Produtividade total em C_{2s} em função do tempo espacial para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

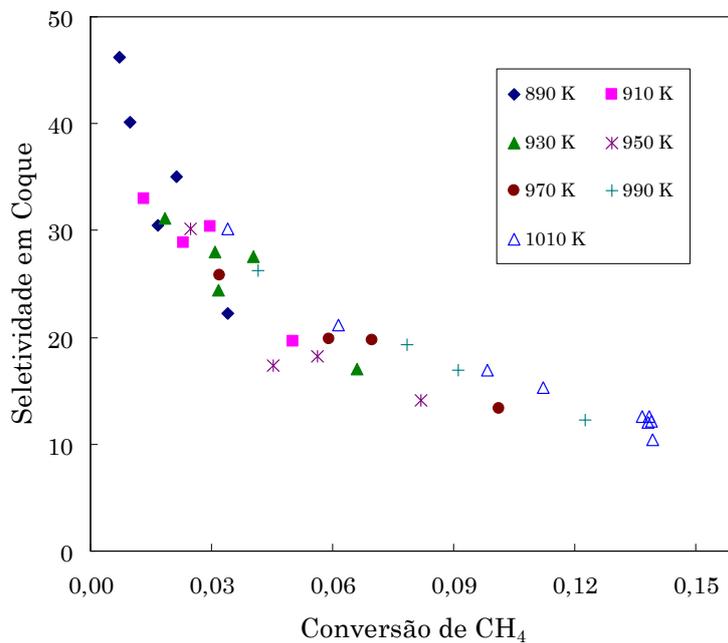


Figura IV-24. Seletividade em Coque em função da conversão de CH₄ para diferentes valores de temperatura de reação (CH₄ puro, 105 kPa).

O grau de aproximação à condição de equilíbrio químico (η) foi definido para produto da reação “i”:

$$\eta_i \equiv \frac{Q_y}{K_y(T)} = \frac{1}{K_y(T)} \frac{(y_i)^{\nu_i} (y_{H_2})^{\nu_{H_2}}}{y_{CH_4}} \quad (IV.28)$$

onde o quociente Q_y se refere à estequiometria global da reação:



e a constante de equilíbrio K_y é calculada para cada condição de reação (T e 105 kPa). Considera-se que a produção de um determinado componente está limitada pelo equilíbrio termodinâmico quando $\eta = 1$. Os coeficientes ν_i e ν_{H_2} para cada reação são mostrados na Tabela IV-6. Os valores de K_y são resumidos na Tabela IV-7.

Tabela IV-6. Expressões de quociente de reação para cada componente da mistura reacional.

Componente	ν_i	ν_{H_2}
C_2H_4	$\frac{1}{2}$	1
C_2H_6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
C_6H_6	$\frac{1}{6}$	$\frac{3}{2}$
C_7H_8	$\frac{1}{7}$	$\frac{10}{7}$
$C_{10}H_8$	$\frac{1}{10}$	$\frac{5}{8}$

Os resultados são mostrados na Figura IV-25. O aumento do tempo espacial a temperatura constante, logicamente, diminui o afastamento ao equilíbrio. Da mesma forma, uma temperatura de reação maior aproxima a

operação do equilíbrio; isto é, o efeito cinético sobre a taxa de reação é mais proeminente do que o aumento da fração de CH₄ transformável em cada produto em equilíbrio.

Tabela IV-7. Constantes de equilíbrio K_y de formação dos produtos de reação a partir de CH₄, em função da temperatura (calculados com PRO/II).

Temperatura [K]	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₁₀ H ₈
890	1,63·10 ⁻³	7,80·10 ⁻³	1,31·10 ⁻²	1,12·10 ⁻²	1,45·10 ⁻²
910	2,24·10 ⁻³	8,69·10 ⁻³	1,76·10 ⁻²	1,47·10 ⁻²	1,96·10 ⁻²
930	3,05·10 ⁻³	9,64·10 ⁻³	2,33·10 ⁻²	1,91·10 ⁻²	2,61·10 ⁻²
950	4,09·10 ⁻³	1,06·10 ⁻²	3,06·10 ⁻²	2,46·10 ⁻²	3,44·10 ⁻²
970	5,43·10 ⁻³	1,17·10 ⁻²	3,96·10 ⁻²	3,13·10 ⁻²	4,48·10 ⁻²
990	7,12·10 ⁻³	1,28·10 ⁻²	5,09·10 ⁻²	3,95·10 ⁻²	5,79·10 ⁻²
1010	9,25·10 ⁻³	1,40·10 ⁻²	6,47·10 ⁻²	4,93·10 ⁻²	7,39·10 ⁻²

Para caracterizar, o C₇H₈ utilizou-se a reação de alquilação de C₆H₆, com resultados equivalentes: aumentos na temperatura de reação e no tempo espacial apresentaram um impacto negativo sobre a produção de C₇H₈, favorecendo-se a reação inversa (hidrodesalquilação).

IV.3.5. Efeito da Fração Molar de H₂ na Carga

Nesta série de experimentos, a carga do reator foi composta por uma mistura gasosa contendo entre zero e 25 % de H₂ em CH₄. Os experimentos foram realizados a 1010 K e 105 kPa, para dois tempos espaciais (10,0 e 1,25 s·mg·μmol⁻¹). A conversão de CH₄ puro em hidrocarbonetos foi avaliada em 87 e 38 % do valor de equilíbrio, respectivamente. Uma segunda série de experimentos foi realizada a 890 K e 10,0 s·mg·μmol⁻¹, visando a avaliar o efeito da temperatura.

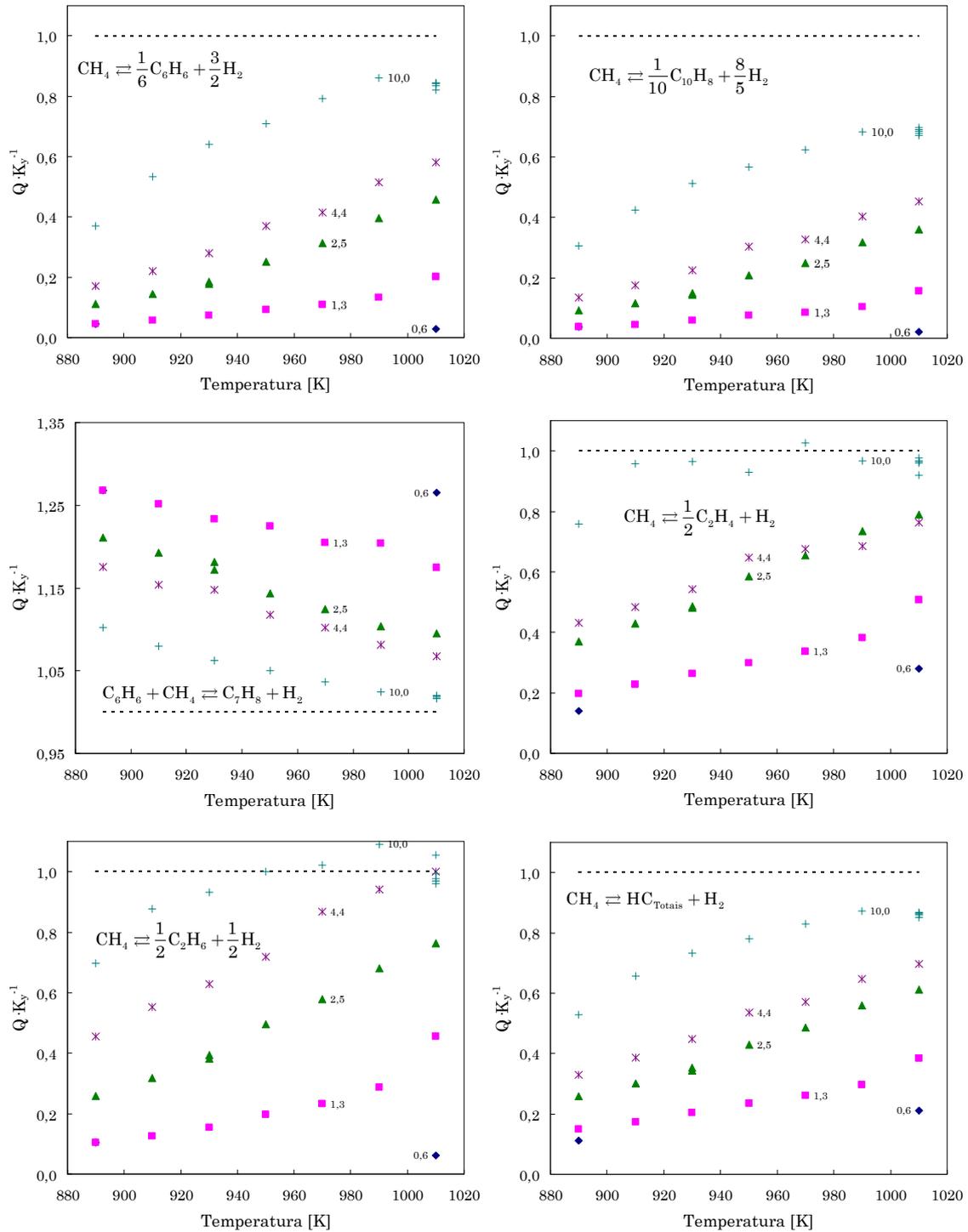


Figura IV-25. Grau de aproximação ao equilíbrio químico em função da temperatura e do tempo espacial para cada produto de reação (CH_4 puro, 105 kPa). Séries ordenadas por tempo espacial ($\text{s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$).

O efeito da co-alimentação com H_2 sobre a conversão global é mostrado na Figura IV-26. Como era previsível, a presença de H_2 provoca uma drásti-

ca queda na conversão de CH_4 . A produtividade total em hidrocarbonetos foi comparada com a máxima predita no equilíbrio químico para cada composição de alimentação (Figura IV-27).

Operando-se a tempo espacial baixo, a seletividade ao coque (Figura IV-28) exhibe uma correlação negativa com a concentração de H_2 , enquanto que no caso de tempo espacial mais elevado, próximo do equilíbrio de produção de hidrocarbonetos, a variação é menos acentuada.

O caso com tempo espacial elevado ($10,0 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) acompanha de perto a curva de equilíbrio em toda a faixa de concentração de H_2 . Por outro lado, a produtividade, no caso do menor tempo espacial, sofre uma queda brusca a partir de 15 % de H_2 na carga, correspondente a 55 % da conversão de equilíbrio.

Deve-se salientar ainda que, ao aumentar a fração molar de H_2 na carga, diminui-se ao mesmo tempo a concentração de CH_4 , com a conseguinte redução da taxa de reação ao longo do leito. Contudo, nas condições de teste (até 25 % de H_2) considera-se que este efeito de diluição da carga, somado à baixa conversão de CH_4 , não impeça a análise do efeito cinético do H_2 .

O comportamento do C_6H_6 , mostrado na Figura IV-29, preserva qualitativamente as características da produção global de hidrocarbonetos. Por outro lado, a produção de C_{10}H_8 (Figura IV-30) e C_7H_8 (Figura IV-31) é fortemente inibida pelo H_2 , inclusive no menor tempo espacial e baixa fração molar de H_2 .

A produtividade em C_2H_4 diminui continuamente com o aumento da fração molar de H_2 na carga, sendo sempre maior no menor tempo espacial (Figura IV-32), até as duas curvas convergirem no valor de equilíbrio. Entretanto, a produtividade em C_2H_6 exhibe uma tendência que depende do tempo espacial da alimentação: em baixo tempo espacial, este parâmetro mostra um máximo para algum valor intermediário de fração molar de H_2 , enquanto que, para um tempo espacial elevado, a produtividade é sempre decrescente (Figura IV-33).

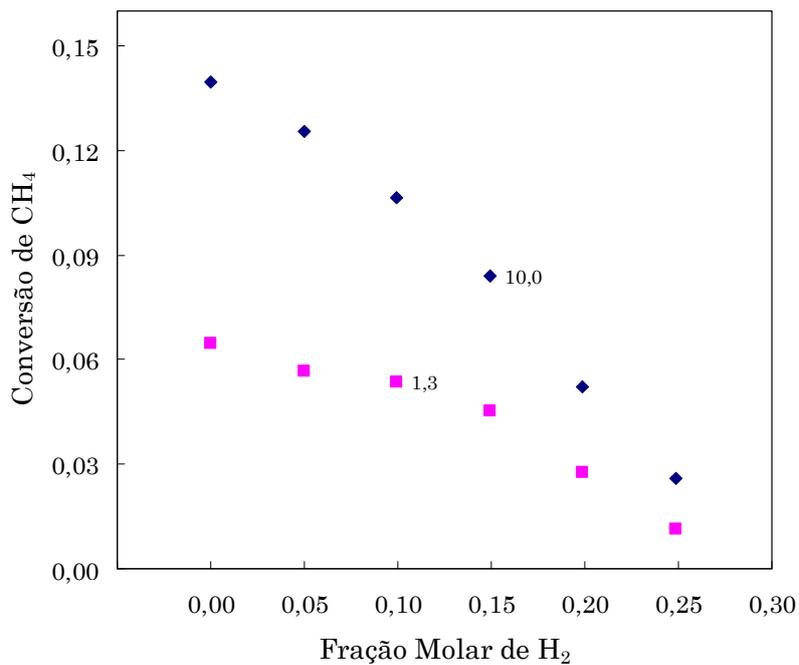


Figura IV-26. Conversão de CH₄ em função da fração molar de H₂ na carga, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K; 105 kPa).

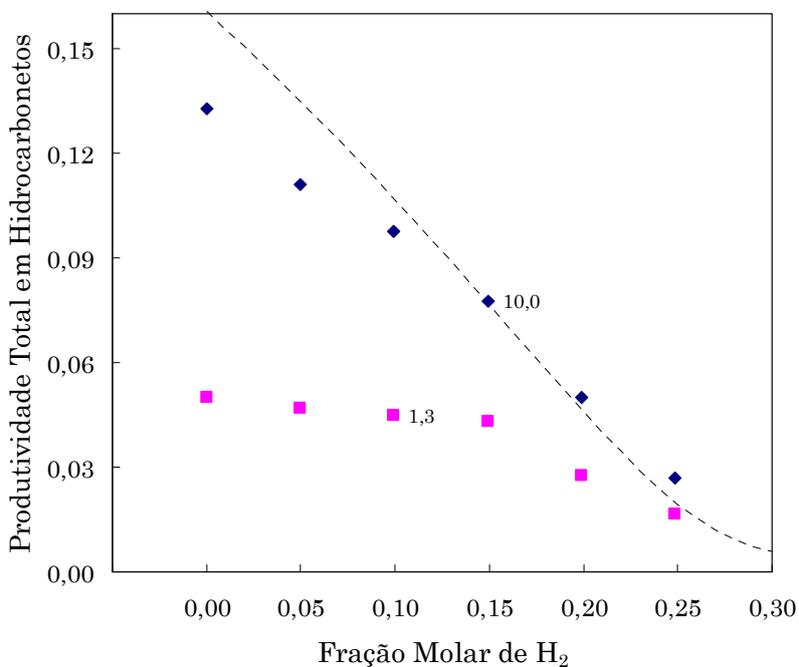


Figura IV-27. Produtividade total em hidrocarbonetos em função da fração molar de H₂ na carga, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K; 105 kPa).

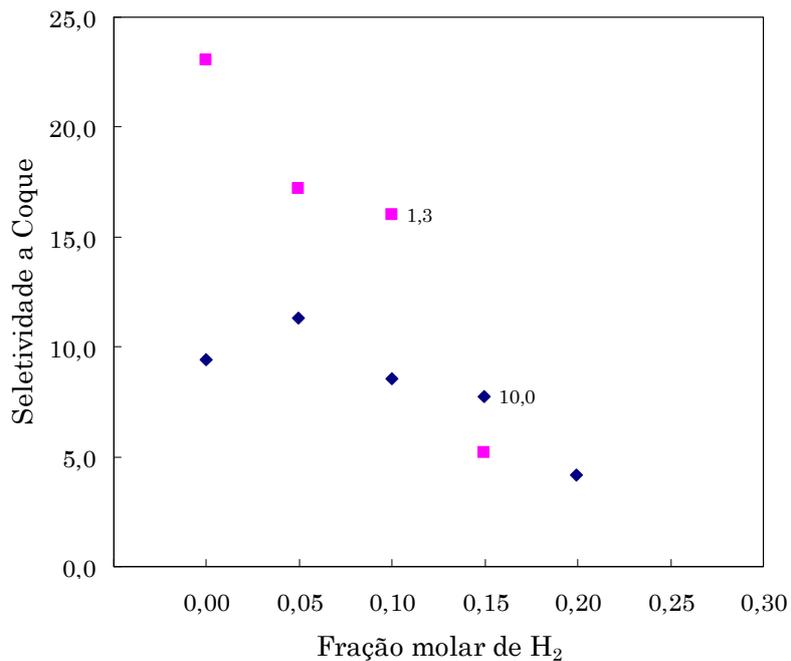


Figura IV-28. Seletividade do coque em função da fração molar de H₂ na carga para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

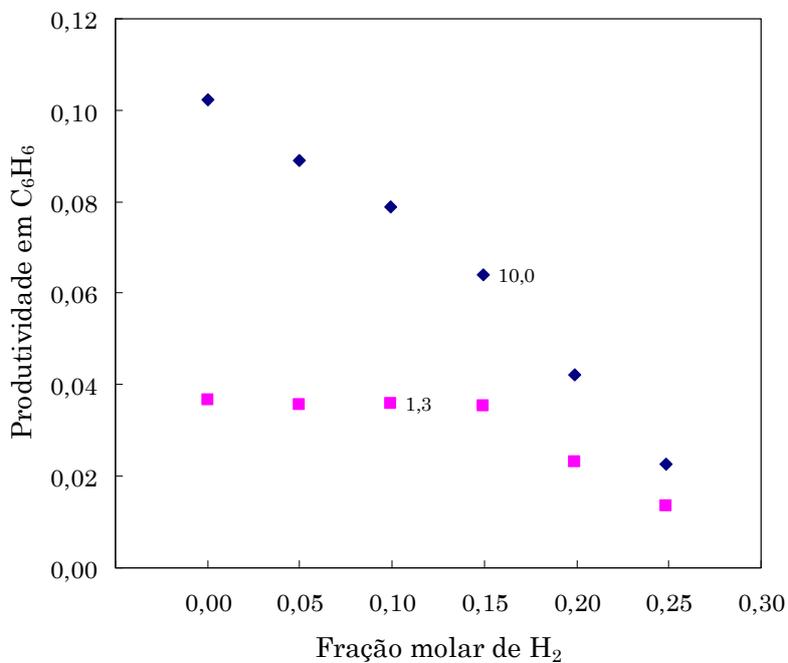


Figura IV-29. Produtividade em C₆H₆ em função da fração molar de H₂ na carga para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

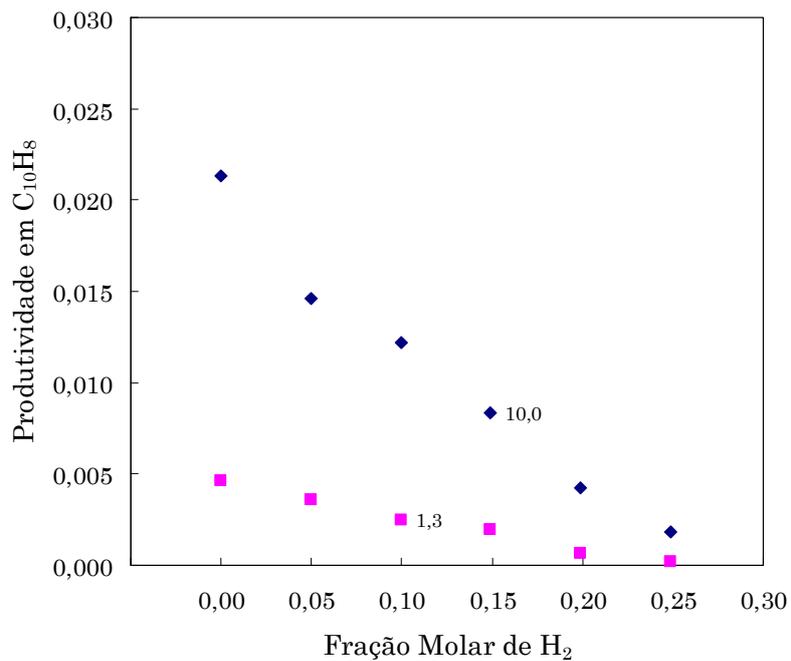


Figura IV-30. Produtividade em C₁₀H₈ em função da fração molar de H₂ na carga para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

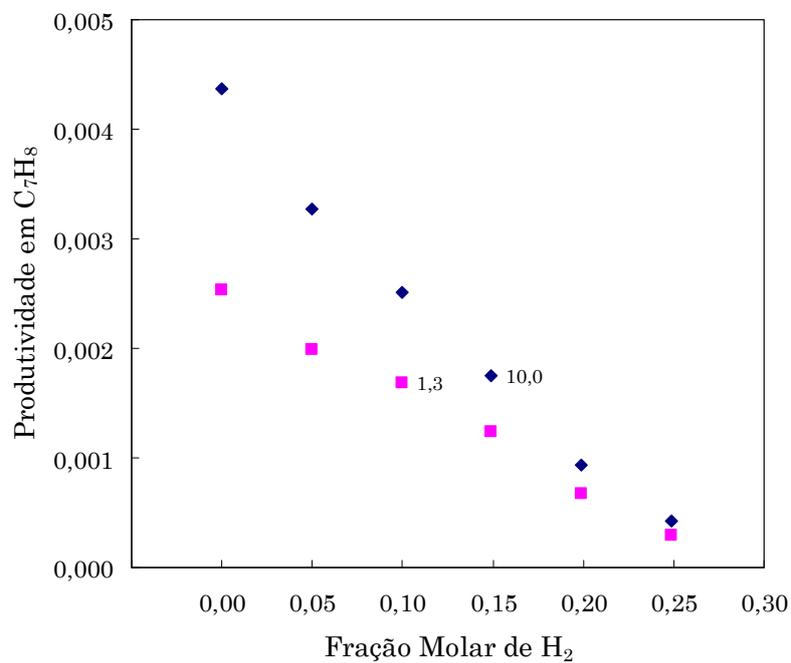


Figura IV-31. Produtividade em C₇H₈ em função da fração molar de H₂ na carga para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

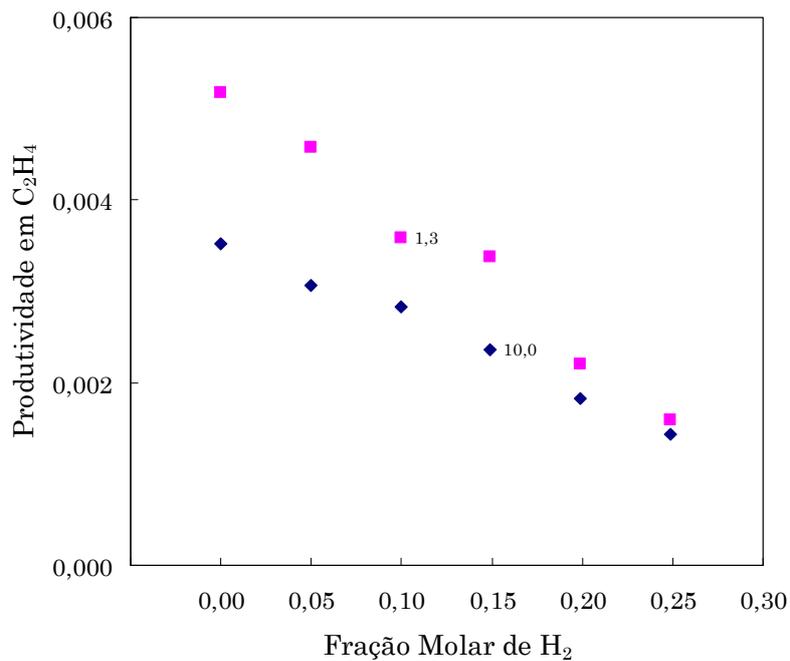


Figura IV-32. Produtividade em C₂H₄ em função fração molar de H₂ na carga, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

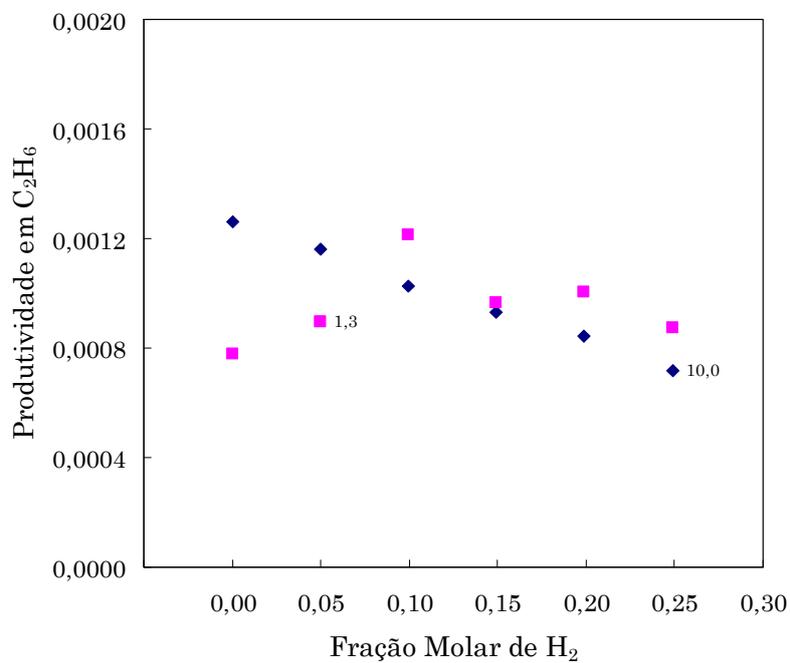


Figura IV-33. Produtividade em C₂H₆ em função fração molar de H₂ na carga, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

Na Figura IV-34 explicita-se a evolução da produtividade total em aromáticos em função do rendimento obtido para a fração C_{2s} . Neste gráfico, que inclui a curva de seletividade de cada grupo de compostos no equilíbrio, observa-se a convergência das curvas com os dois tempos espaciais testados.

Os resultados a série com tempo espacial de $10 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ a 890 K, comparados com os obtidos a 1010 K, são mostrados na Figura IV-35. O aumento da concentração de H_2 na carga rapidamente aproxima a curva de equilíbrio e a produtividade despenca para zero com mais de 10 % de H_2 . De acordo com o mostrado na Figura IV-36, a distribuição entre produtos aromáticos e C_{2s} é compatível com a predita pela termodinâmica.

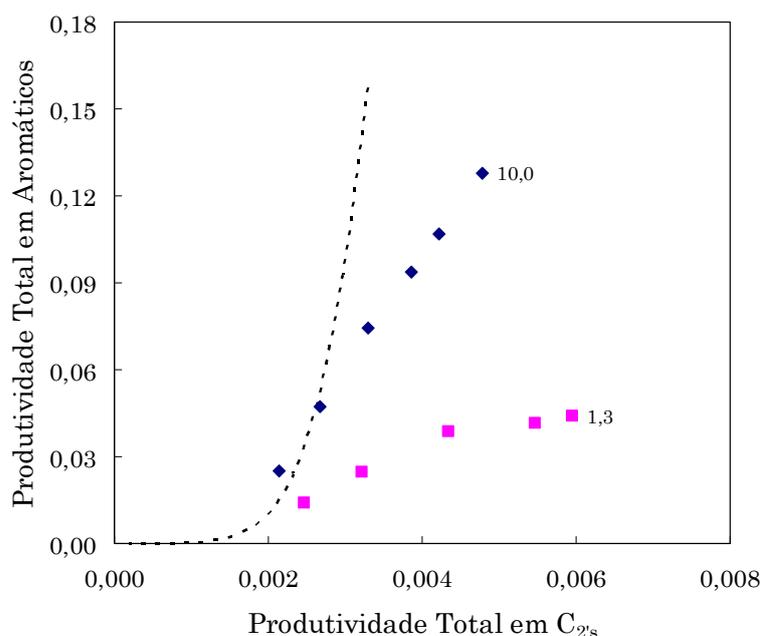


Figura IV-34. Distribuição de produtos entre aromáticos e C_{2s} , variando-se a fração molar de H_2 na carga, para diferentes valores de tempo espacial [$\text{s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$] (1010 K, 105 kPa).

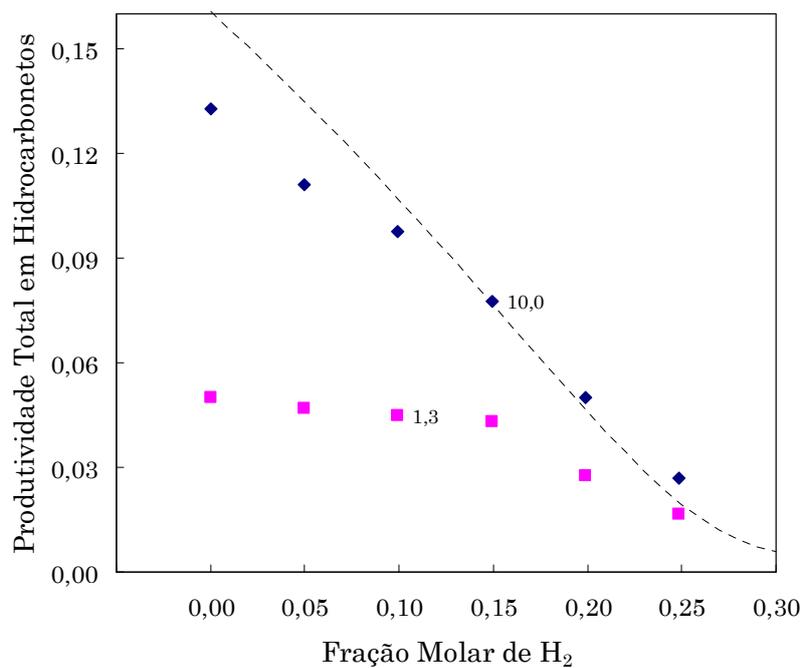


Figura IV-35. Produtividade total em hidrocarbonetos em função da fração molar de H₂ na carga, para diferentes valores de temperatura (10,0 s·mg·μmol⁻¹; 105 kPa).

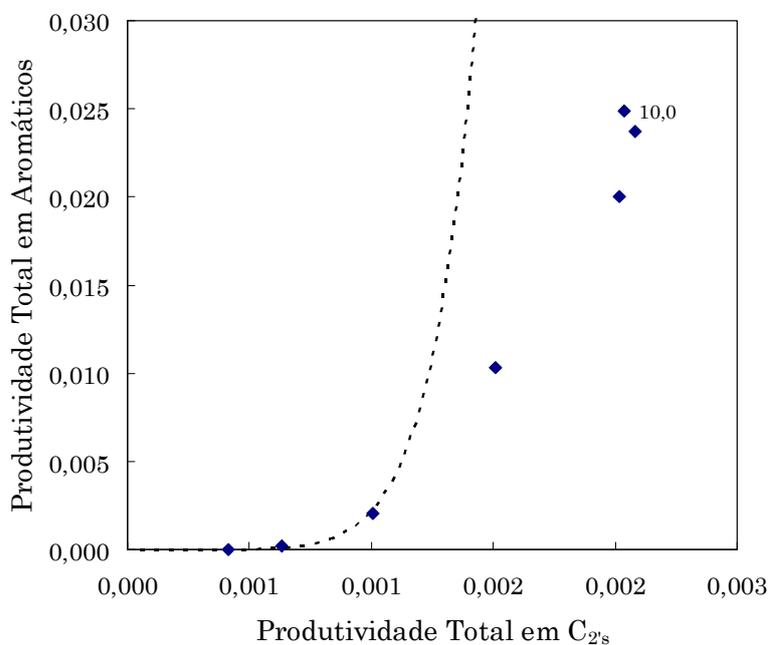


Figura IV-36. Distribuição de produtos entre aromáticos e C₂'s, variando-se a fração molar de H₂ na carga (890 K; 10,0 s·mg·μmol⁻¹; 105 kPa).

IV.3.6. Efeito da Fração Molar de CH₄ na Carga

Nesta série de experimentos, a alimentação do reator foi composta por CH₄ diluído em argônio. Pesquisaram-se cinco níveis de concentração de CH₄ (fração molar fixada em 0,12; 0,25; 0,50; 0,75 e CH₄ puro), para três níveis de tempo espacial (10,0; 5,0 e 2,5 s·mg·μmol⁻¹, a 1010 K) e dois valores de temperatura (890 e 1010 K, a 10 s·mg·μmol⁻¹).

O principal efeito observado, à medida que o CH₄ é diluído na carga, trata do aumento da fração convertida de CH₄, tanto global (que inclui o coque, Figura IV-37), quanto à efetivamente transformada em hidrocarbonetos gasosos (Figura IV-38). Isto pode ser interpretado em função do aumento da conversão de equilíbrio de CH₄ em hidrocarbonetos, como já fora apresentado na seção I.1.2. Quanto mais próximo do equilíbrio termodinâmico o reator operar, isto é, maior tempo espacial, mais sensível torna-se a curva de rendimento global à diluição da carga. Na verdade, é o grau de afastamento do equilíbrio o determina a forma da curva de rendimentos, como surge ao comparar os resultados da operação a 1010 K e a 890 K (Figura IV-39). No segundo caso, a redução da temperatura teve um impacto negativo mais intenso sobre o fator cinético com relação à redução da conversão de equilíbrio. Por este motivo, para o mesmo tempo espacial, a 890 K o reator apresenta conversões relativas ao equilíbrio mais baixas que a 1010 K, não se observando efeitos significativos da diluição no caso a baixa temperatura.

Entretanto, deve-se salientar que, a despeito do ganho na conversão de equilíbrio, a diluição do CH₄ reduz a taxa de reação e, por conseguinte, a produtividade em hidrocarbonetos. Este efeito é ilustrado na Figura IV-40, mediante o grau de aproximação ao equilíbrio de conversão do CH₄ em hidrocarbonetos gasosos. Observa-se que ao se reduzir a concentração de CH₄ na alimentação não é possível manter o mesmo grau de aproximação ao equilíbrio.

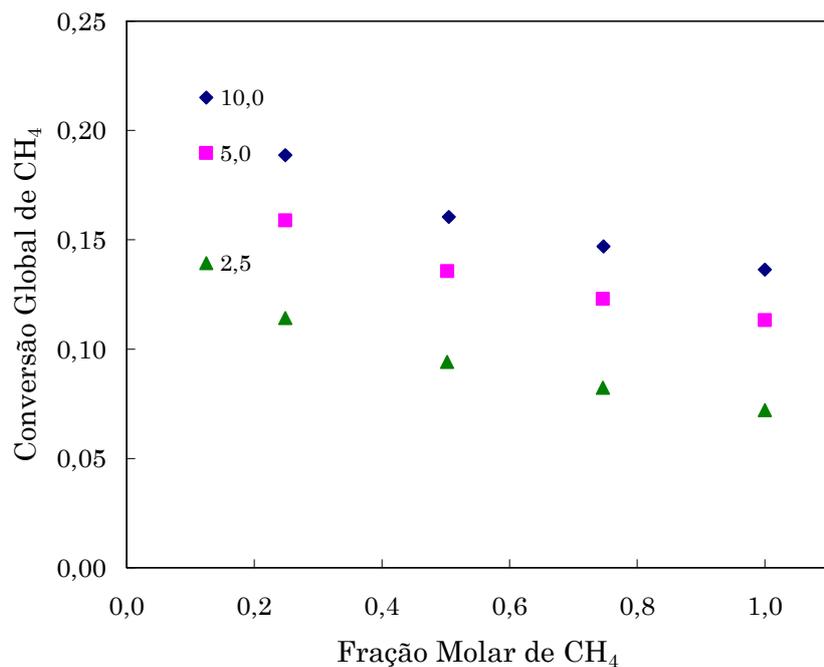


Figura IV-37. Conversão global de CH₄, em função da fração molar de CH₄ na carga (balanço Ar). Séries ordenadas por tempo espacial ($s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$) a 1010 K e 105 kPa.

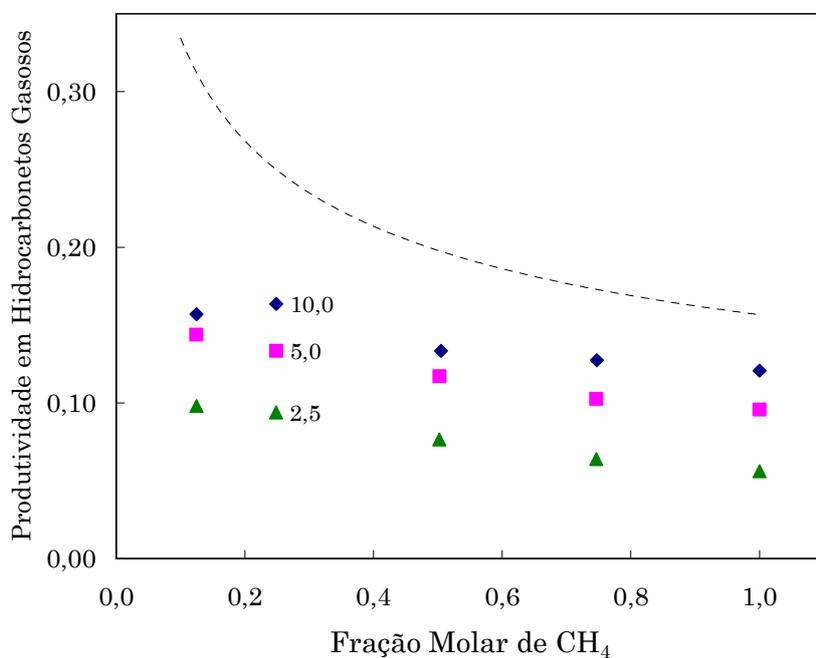


Figura IV-38. Produtividade em hidrocarbonetos gasosos em função da fração molar de CH₄ na carga (balanço: Ar). Séries por tempo espacial ($s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$) a 1010 K e 105 kPa. Em pontilhado, a curva de equilíbrio da conversão de CH₄ nas condições de reação.

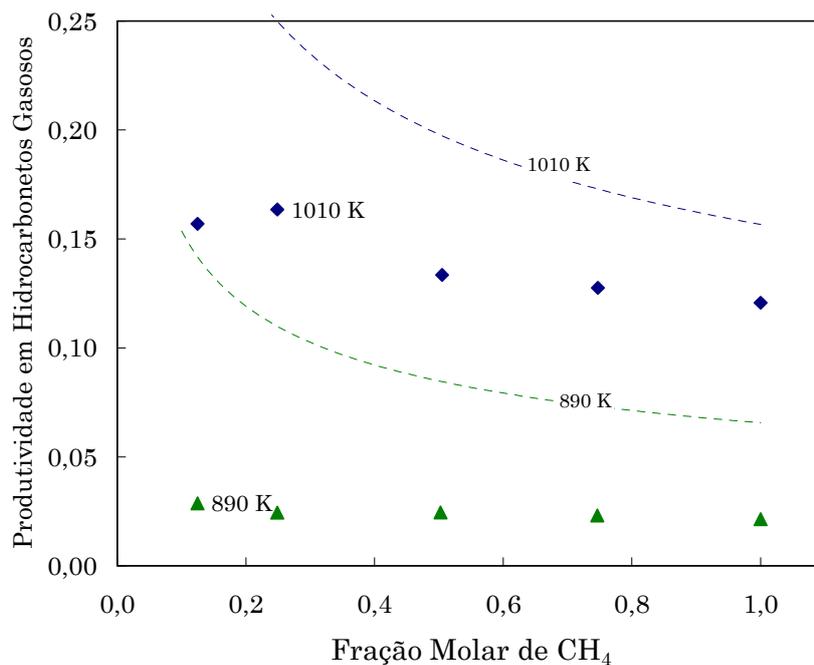


Figura IV-39. Produtividade em hidrocarbonetos gasosos em função da fração molar de CH₄ na carga (balanço: Ar). Séries por temperatura (10 s·mg·μmol⁻¹, a 1010 K e 105 kPa). Em pontilhado, a curva de equilíbrio da conversão de CH₄ nas condições de reação.

Em relação ao rendimento de cada produto, o C₆H₆ e o C₁₀H₈ definem o comportamento do rendimento global. Todavia, o C₇H₈ apresenta a tendência contrária: seu rendimento cai com a diluição da corrente de CH₄ (Figura IV-41). O rendimento do C₂H₆ aumenta com a concentração de CH₄, enquanto não se observam grandes mudanças no rendimento do C₂H₄.

Para cada reação, a 1010 K e diferentes tempos espaciais, foi calculado o grau de aproximação ao equilíbrio em função da fração molar de CH₄ na alimentação (Figura IV-44). De acordo com estas estimações, todos os produtos apresentam a mesma tendência, aproximando-se da composição de equilíbrio quando a fração molar de CH₄ aumenta, sendo tanto mais próximo quanto maior seja o tempo espacial. A exceção é o C₇H₈, que é mais favorecido termodinamicamente para tempos espaciais curtos.

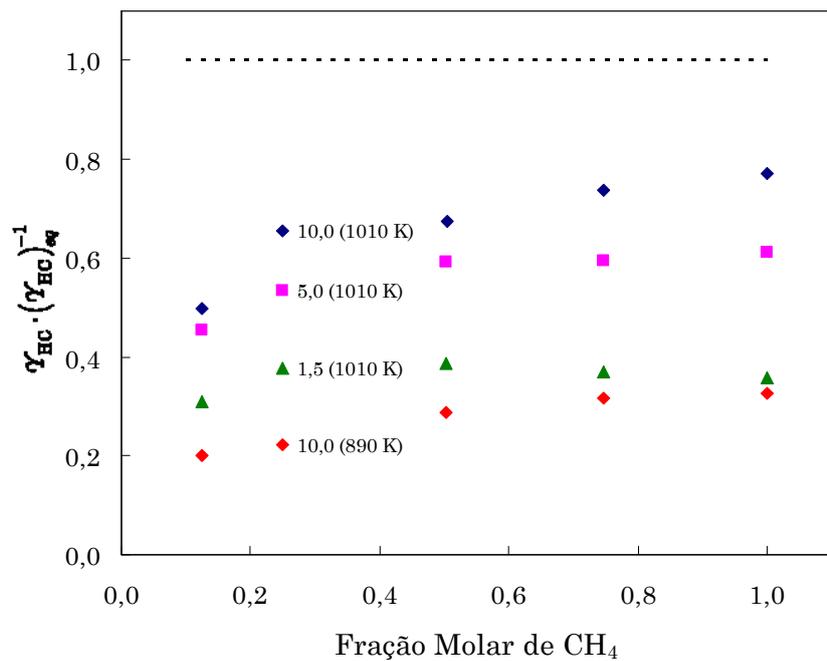


Figura IV-40. Conversão de CH₄ em hidrocarbonetos gasosos, em função da fração molar de CH₄ na carga (balanço Ar). Séries por tempo espacial (s·mg·μmol⁻¹) a 1010 K e 105 kPa; em pontilhado, curva de equilíbrio de produtos.

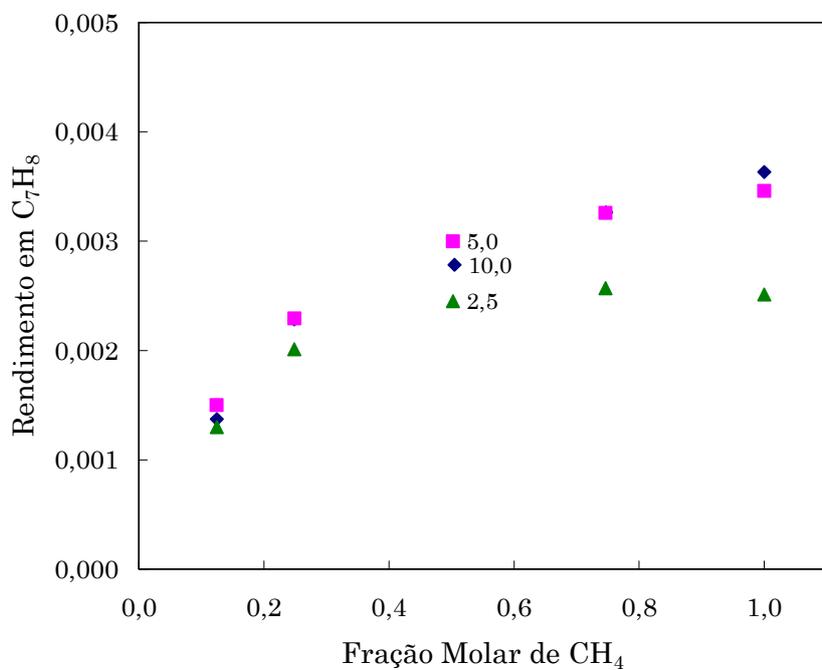


Figura IV-41. Rendimento de C₇H₈ em função da fração molar de CH₄ na carga para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (1010 K, 105 kPa).

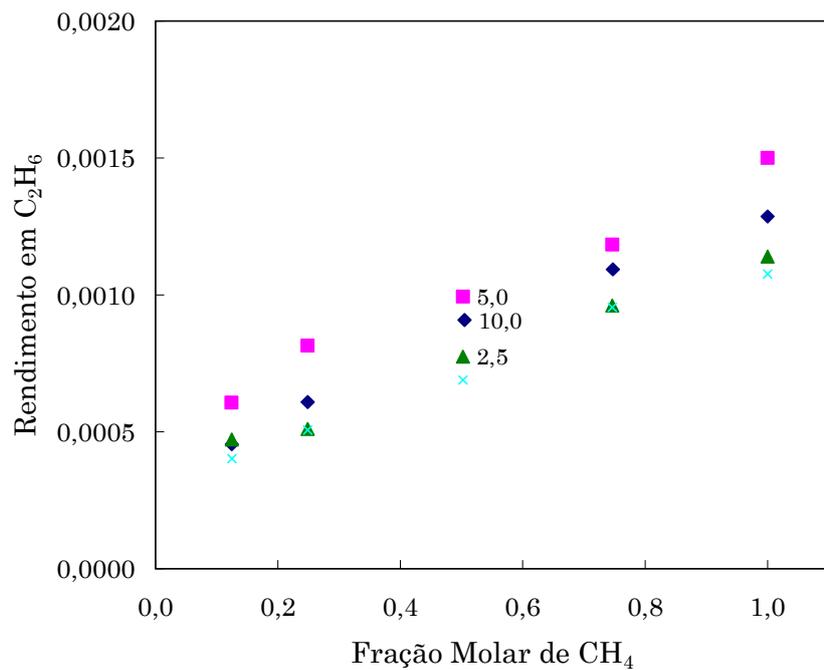


Figura IV-42. Rendimento de C_7H_8 em função da fração molar de CH_4 na carga para diferentes valores de tempo espacial [$s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$] (1010 K, 105 kPa).

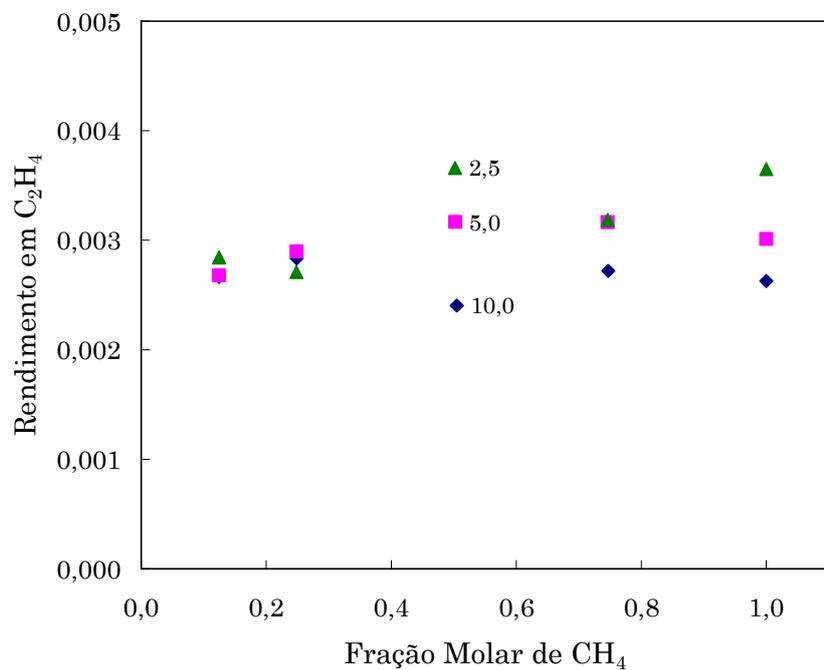


Figura IV-43. Rendimento de C_2H_4 em função da fração molar de CH_4 na carga para diferentes valores de tempo espacial [$s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$] (1010 K, 105 kPa).

IV.4. Conclusões e Proposta de Mecanismo de Reação

Os modelos desenvolvidos para a aromatização de C_2H_6 e C_2H_4 foram utilizados como ponto de partida para a construção de um mecanismo que descreva a aromatização de CH_4 , visto que o intermediário principal, o C_2H_4 , apresenta o mesmo papel em todos estes sistemas reacionais. Entretanto, algumas diferenças já podem ser entrevistadas.

Estabelecendo-se um paralelo com as pesquisas sobre aromatização de C_2H_6 e C_2H_4 , o primeiro contraste surge em relação à variedade de produtos de reação detectados em um e outro caso.

Os dados experimentais mostraram que:

- Obteve-se sucesso em mapear toda a região experimental, atingindo-se conversões globais entre 10 % e 90 % do valor de equilíbrio.
- No extremo de temperatura de reação, tempo espacial e fração molar de H_2 elevados, o sistema praticamente atinge o equilíbrio químico.

O principal produto aromático foi o C_6H_6 , seguido em abundância pelo $C_{10}H_8$. Dos alquilbenzenos, apenas o C_7H_8 foi observado em quantidade significativa; pequenas quantidades de alquilnaftalenos, provavelmente metilnaftalenos, também formaram parte do espectro de produtos. Os isômeros de C_8H_{10} 's e de C_9H_{12} 's foram detectados; entretanto, sua quantificação precisa não foi efetuada por causa da sua baixa concentração. Outros produtos insaturados (alquenos C_{3+} , dienos, alquilcicloexenos e alquilcicloexadienos) não foram observados na mistura gasosa nas condições de reação.

Entre os hidrocarbonetos lineares, apenas o C_2H_4 e o C_2H_6 foram encontrados em concentrações quantificáveis. O C_2H_2 , cujo papel como produto primário da dimerização foi questionado, assim como o C_3H_6 , tão importante no mecanismo de aromatização de C_2H_6 ao representar o conjunto de alquenos adsorvidos, não foram detectados.

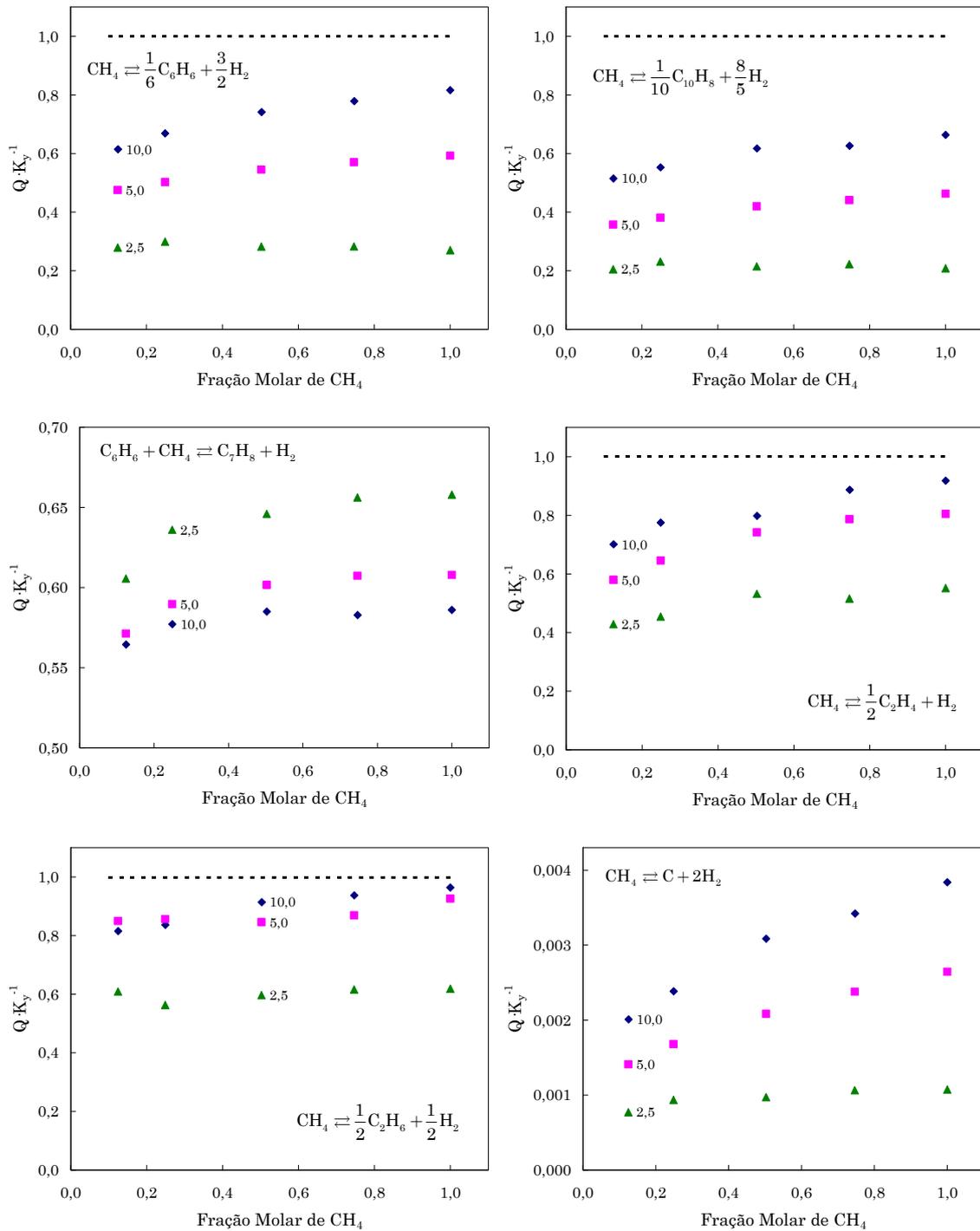


Figura IV-44. Grau de aproximação ao equilíbrio termodinâmico dos produtos da desidroaromatização de CH_4 , em função da fração molar de CH_4 na alimentação. Condições de reação: 1010 K, 105 kPa. Tempo espacial em $\text{s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

Qualitativamente, observa-se que os aromáticos aumentam continuamente seu rendimento em função do tempo espacial, em uma ampla faixa de

condições, podendo ser considerados como produtos finais da reação. Não há indícios de que o $C_{10}H_8$ seja produzido em série a partir do C_6H_6 ; logo, é mais provável que possuam um precursor comum em alguma etapa do mecanismo de oligomerização.

Os constituintes da fração C_{2s} apresentam um máximo de rendimento para algum valor no interior da faixa analisada de tempo espacial. Este comportamento indica que se tratam de espécies intermediárias em um esquema de reações em série.

Em relação à distribuição de produtos, os aromáticos concentram mais de 80 % do CH_4 convertido em hidrocarbonetos. Na condição mais afastada do equilíbrio termodinâmico (CH_4 puro a 890 K), a máxima seletividade de C_{2s} , totalizou 20 % do CH_4 consumido. Esta distribuição a favor dos aromáticos deve responder a uma limitação cinética na taxa de conversão de CH_4 em C_2H_4 , como já foi sugerido por outros autores (KIM et al., 2000). Em consequência, o gargalo do processo estaria na etapa de dimerização e o C_2H_4 , assim formado, rapidamente transformar-se-ia em aromáticos sobre os sítios ácidos da zeólita. Isto não significa, ao contrário do que supuseram ILIUTA et al. (2003), que a reação global de aromatização esteja termodinamicamente limitada para qualquer condição experimental: o grau de aproximação ao equilíbrio, calculado a partir da composição de saída do reator, variou entre 0,2 e 0,9 na faixa pesquisada. Portanto, surge a necessidade de formular um mecanismo que contemple ambas as etapas: a dimerização e a aromatização.

Dentro da fração C_{2s} , a distribuição entre C_2H_4 e C_2H_6 varia significativamente. No caso de mínima conversão citado acima, ~ 95 % corresponde à fração de C_2H_4 . Considerando-se o caráter seqüencial da desidrogenação, se a segunda etapa fosse muito rápida, tal que a concentração de precursores superficiais do C_2H_6 se mantivesse sempre muito baixa, a formação de C_2H_4 (e sua posterior dessorção) estaria cineticamente favorecida em relação à dessorção do C_2H_6 .

No outro extremo, quando o sistema se encontra próximo do equilíbrio termodinâmico, com 25 % de H_2 na carga a 890 K, cessa a produção de aro-

máticos. Nestas condições, o C_2H_4 não é mais consumido e só pode se acumular na fase gasosa. Do ponto de vista do mecanismo, isto se traduz numa acumulação de precursores do C_2H_4 nos sítios metálicos que, por efeito cascata, aumenta a concentração de precursores do C_2H_4 . Como se distribuem os produtos agora depende do equilíbrio termodinâmico, que favorece o produto menos desidrogenado, no caso o C_2H_6 . O valor experimental de seletividade do C_2H_6 foi de 77 %, um pouco inferior ao predito para a condição de equilíbrio (85 %).

O aumento da fração molar de CH_4 na carga, para um mesmo tempo espacial, é acompanhado por um incremento nos rendimentos de C_2H_6 e, de forma mais moderada, de C_2H_4 . O primeiro fato pode ser explicado em termos do aumento da concentração superficial de precursores de C_2H_6 , forçados pela maior pressão parcial de CH_4 na fase gasosa; por sua vez, isto conduziria a um aumento na taxa de dessorção do C_2H_6 . O caso do C_2H_4 é semelhante; todavia, o ciclo de aromatização possibilita o processamento do C_2H_4 extra mediante a formação de aromáticos. Na verdade, a conversão do C_2H_4 requer várias etapas de transferência de H, onde parte do C_2H_4 aceita hidrogênio dos carbocátions em processo de aromatização e o C_2H_6 resultante volta para os sítios metálicos onde ocorre a sua desidrogenação.

O C_6H_6 predomina sobre o restante dos aromáticos, absorvendo entre 70 e 95 % do CH_4 consumido pela fração aromática. Os valores mais altos foram obtidos quando o H_2 foi co-alimentado junto com o CH_4 , condição na qual a produtividade de $C_{10}H_8$ e de C_7H_8 foi prejudicada.

Em baixas concentrações e para conversões pequenas, o H_2 não parece interferir diretamente na taxa de formação de C_6H_6 . Por outro lado, a taxa de formação de C_7H_8 é drasticamente reduzida nestas condições, já que a reação de desidroalquilação opera praticamente em equilíbrio em todas as condições testadas. Logo, qualquer incremento na concentração de H_2 no meio reacional, seja por geração no próprio ciclo catalítico ou adicionado externamente, provoca o retrocesso na conversão de equilíbrio desta reação.

Da mesma forma, a diluição do CH_4 na carga provoca a diminuição do rendimento em C_7H_8 .

De acordo com o exposto, o processo global de transformação de CH_4 em hidrocarbonetos aromáticos estaria constituído por dois conjuntos de etapas elementares:

- “ativação” do CH_4 no sítio metálico, composto por etapas de adsorção do CH_4 ; dimerização e desidrogenação; e dessorção do C_2H_6 e do C_2H_4 .
- “aromatização” do C_2H_4 nos sítios ácidos do suporte, que inclui etapas de adsorção com formação de carbocátions; oligomerização, ciclização e desidrogenação; dessorção dos produtos aromáticos.

O esquema geral, constituídos por dois ciclos catalíticos, é mostrado na Figura IV-45.

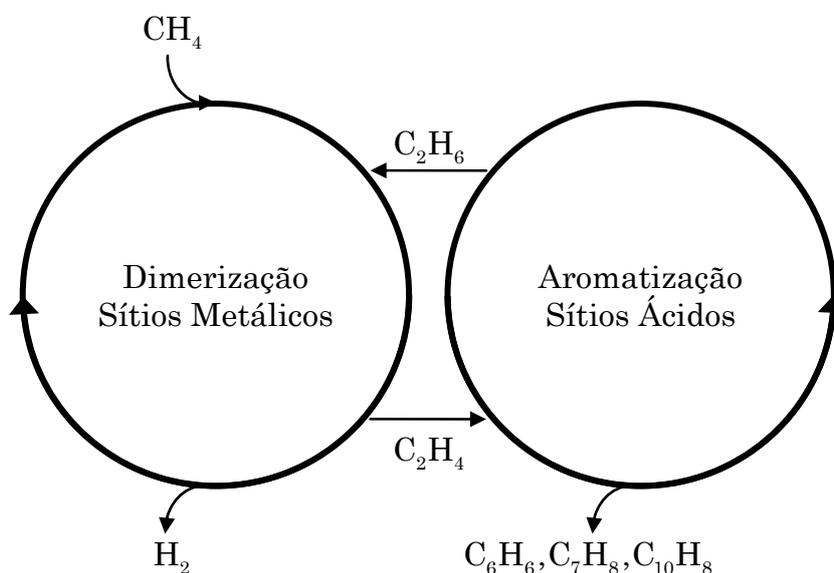


Figura IV-45. Esquema geral de reação proposto para a aromatização de CH_4 .

IV.4.1. Dimerização do CH₄

O mecanismo sugerido para esta etapa é composto por dois ciclos catalíticos, um para o C₂H₄ e outro para o C₂H₆, que compartilham uma primeira etapa de ativação de CH₄. Este esquema permite reciclar o C₂H₆ gerado nas reações de transferência de hidrogênio sobre os sítios ácidos do suporte, conforme será sugerido na seção seguinte.

Basicamente, o mecanismo envolve a adsorção de duas moléculas de CH₄ sobre um sítio metálico vago, cuja estrutura em dímero permitiria o acoplamento inicial de dois radicais CH₃ e a dessorção de H₂. O intermediário formado (CH₃...H)₂ pode dessorver como C₂H₆ (ou ser gerado por ele mesmo, considerando-se a reversibilidade do processo), ou bem se pode submeter a uma segunda desidrogenação para formar C₂H₄. O ciclo catalítico completo é resumido na Figura IV-46.

IV.4.2. Oligomerização, Ciclização e Aromatização do C₂H₄

Como primeira aproximação, supõe-se que estas etapas ocorrem exclusivamente sobre os sítios ácidos de Brønsted do suporte.

Dado que somente foram detectados C₂H₄, C₂H₆ e hidrocarbonetos aromáticos (C₆H₆, C₇H₈ e C₁₀H₈), supõe-se que as condições experimentais são suficientemente rigorosas para que o craqueamento de alquenos e dienos impeça a dessorção destes compostos para a fase gasosa.

O esquema proposto é uma simplificação do proposto por LUKYANOV et al. (1994), onde as únicas espécies em fase gasosa seriam os aromáticos (C₆H₆, C₁₀H₈ e C₇H₈) e os hidrocarbonetos alifáticos C₂H₄ e C₂H₆. Como hipótese adicional, supõe-se que a desidrogenação se dá indiretamente via transferência de hidrogênio entre C₂H₄ e C₂H₆, este último podendo ser desidrogenado nos sítios metálicos, conforme foi descrito na seção anterior. O ciclo catalítico para a geração de C₆H₆ é mostrado na Figura IV-47.

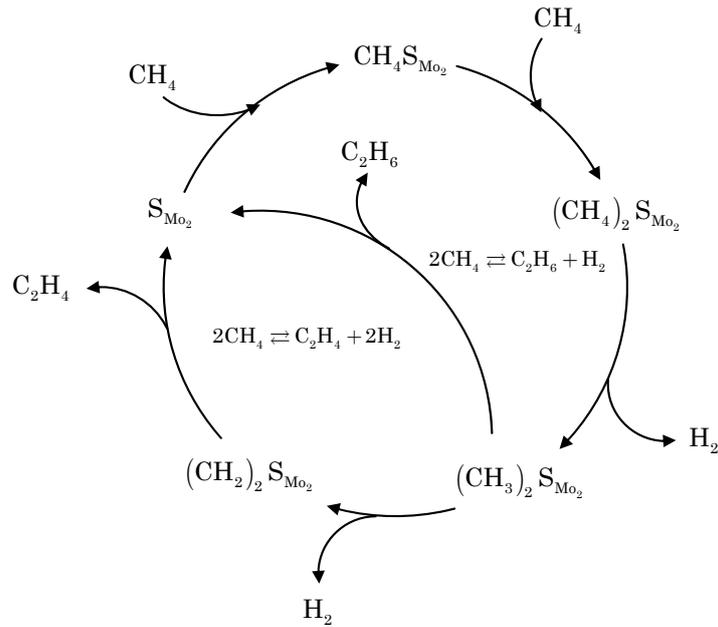


Figura IV-46. Ciclo catalítico proposto para a ativação de CH_4 . Os produtos finais são H_2 , C_2H_6 e C_2H_4 .

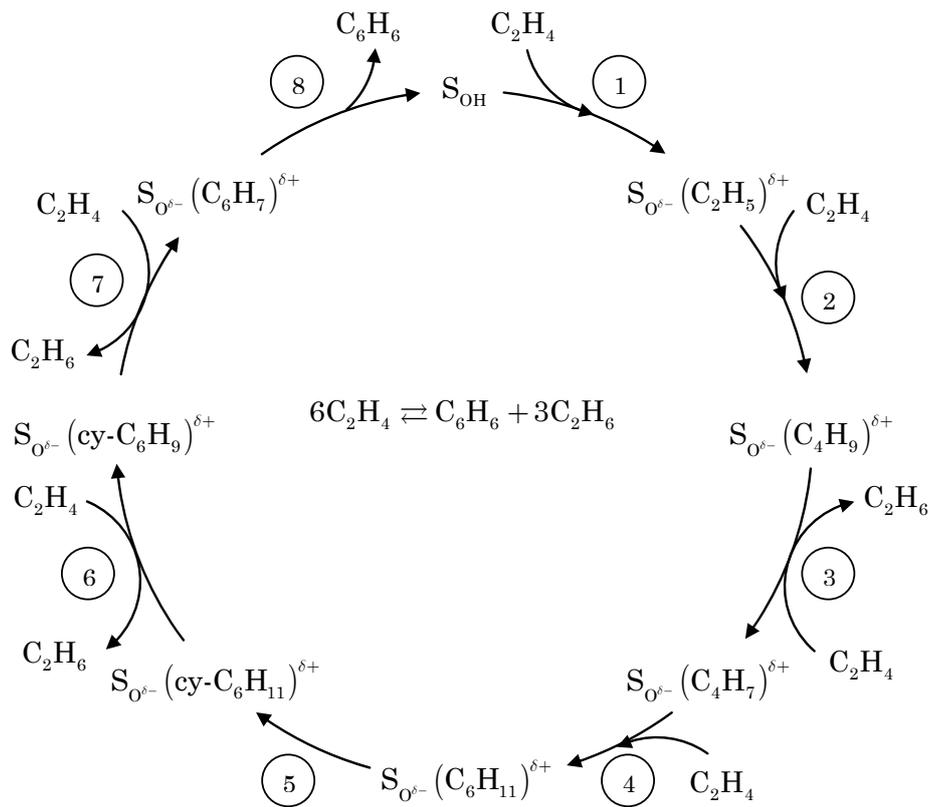


Figura IV-47. Ciclo catalítico proposto para a oligomerização, ciclização e aromatização do C_2H_4 gerado na dimerização do CH_4 . Os produtos finais são C_6H_6 , C_7H_8 e C_{10}H_8 . O C_2H_6 reintegra-se ao ciclo de desidrogenação nos sítios metálicos.

Para o C₇H₈ sugere-se que ocorra por reação entre o C₆H₆ na fase gasosa e o CH₄ adsorvido no sítio metálico:



Esta reação explicaria a tendência de aumento no rendimento de C₇H₈ com o aumento da fração molar de CH₄, sem a necessidade de introduzir a protólise do CH₄ no mecanismo dos carbocátions que, como foi mencionado na seção IV.1.2, é muito exigente energeticamente.

De acordo com os mecanismos disponíveis, o C₁₀H₈ seria formado por alquilação do C₆H₆ com o butadieno adsorvido, seguido das etapas ciclização e aromatização do segundo anel. Experimentalmente observou-se que apenas no caso de operação mais próxima ao equilíbrio de formação de C₆H₆ (tempo espacial e temperatura elevados) a razão entre as seletividades de C₁₀H₈ aumenta com o incremento na produtividade total em hidrocarbonetos. Em outras regiões, a dispersão de dados para o C₁₀H₈, devido ao erro experimental na sua determinação, não permite generalizar esta conclusão. Dados mais precisos seriam necessários para validar esta hipótese.

Capítulo V: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE Mo/HZSM-5

Os catalisadores de Mo suportados em zeólitas podem perder a sua atividade catalítica por:

- Desativação irreversível por desidroxilação do suporte, com perda de sítios ácidos de Brönsted, durante a reação ou regeneração do catalisador.
- Desativação irreversível por volatilização do MoO_3 durante a regeneração em alta temperatura do catalisador.
- Desativação reversível por deposição de coque.

Estes modos de desativação são descritos com mais detalhe a seguir.

V.1.1. Desativação por Desidroxilação do Suporte

Não obstante a estrutura cristalina da ZSM-5 resista até 1353 K sem apresentar sinais de colapso (TALLON e BUCKLEY, 1987), a calcinação em presença de vapor d'água remove sítios ácidos de Brönsted por desidroxilação (DING et al., 2007). Isto pode representar um problema durante a regeneração do catalisador com ar, devido à formação de vapor durante a combustão de coque, como ocorre tipicamente no processo de FCC (HARDING et al., 2001).

V.1.2. Desativação por Volatilização de Mo

O MoO_3 é um óxido moderadamente volátil: sua pressão de vapor a 1007 K atinge 133 Pa e seu ponto de fusão é de 1068 K (PERRY et al., 1997).

O percentual de Mo perdido por volatilização durante a calcinação do suporte impregnado depende da temperatura máxima à qual é submetido o material, da relação $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ do suporte e do teor inicial de metal, aumen-

tando consideravelmente acima de 4 % de Mo em massa (KIM et al., 2000). Segundo os autores, a força motriz da difusão do Mo para o interior dos cristalitos do suporte depende da densidade de sítios ácidos de Brønsted livres. Se todos estes sítios fossem trocados ionicamente, o excesso de MoO₃, aglomerado na superfície externa dos cristalitos apresentaria propriedades semelhantes às do MoO₃ mássico, tal como manifesta seu perfil de redução com H₂ (CHEN et al., 1995). Por exemplo, um catalisador contendo inicialmente 10 % de Mo e com uma SAR de 40 foi submetido, após calcinação a 873 K, a análise termogravimétrica. Até 1083 K a perda de peso foi de 4,5 %, chegando a 6,5 % quando a temperatura atingiu 1153 K (DEROUANE-ABD HAMID et al., 2000).

Por outro lado, espera-se que o Mo ancorado sobre o suporte, após a carburação, seja muito menos volátil, dado que os compostos análogos na forma mássica possuem pontos de fusão mais altos do que o MoO₃: 1373 K e 2965 K, para o MoO₂ e Mo₂C, respectivamente. Logo, a perda de Mo não seria tão crítica durante a reação, mas tornar-se-ia um sério problema durante a etapa de regeneração do catalisador por combustão de coque em alta temperatura, quando retornaria à forma original de óxido de Mo (VI).

Para reduzir a severidade da regeneração, foi proposta a adição de 2 % de NO ao ar de combustão: a remoção de coque (acumulada a 1023 K durante 7 h de reação) pode ser completada a 723 K (MA et al., 2004); contudo, este método apresentaria restrições ambientais para a emissão de NO_x.

Com o mesmo objetivo, propôs-se a operação em ciclos curtos de reação (60 min) e regeneração branda com H₂ (15 min) na mesma temperatura (ILIUTA et al., 2003a). Este método permitira preservar o Mo na forma reduzida, menos volátil.

Outros autores propuseram substituir MoO₃ por WO₃ (ZENG et al., 1998, XIONG et al., 2001a e XIONG et al., 2001b). Os catalisadores à base de W conseguiriam trabalhar a temperaturas de até 1073 K, compensando desta maneira a sua menor atividade, sem risco de volatilização do metal.

Em contrapartida, a deposição de coque seria mais acentuada, requerendo-se regenerações mais freqüentes.

V.1.3. Desativação por Deposição de Coque

Em contato com correntes de CH_4 puro, ou em mistura com outros alcanos leves, a estabilidade dos catalisadores de Mo suportados em HZSM-5 ou HMCM-22 ao longo do tempo não é satisfatória para a sua utilização em um leito fixo, atingindo-se a desativação completa após algumas horas de reação.

Pensando-se na utilização de gás natural processado, com frações ainda significativas de C_2H_6 e C_3H_8 , a tendência ao coqueamento aumenta. Estudos realizados a 998 K e 3 bar com misturas de $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$ contendo até 16,8 % de C_2H_6 , mostraram que, ainda que exista um efeito ativador do C_2H_6 sobre a taxa de conversão do CH_4 , acima de 6,3 % de C_2H_6 o processo é rapidamente interrompido pela desativação por coque (CHU e QIU, 2003).

O fenômeno de desativação por deposição de coque restringe o acesso aos sítios ativos disponíveis para a reação mediante dois mecanismos principais (FROMENT, 2001):

- Bloqueio direto do sítio ativo por adsorção de compostos de alto peso molecular.
- Obstrução das vias por onde transitam as moléculas de reagentes ou produtos, devido à condensação de espécies poliaromáticas nas interseções dos canais ou nas aberturas de entrada aos microporos, deixando inacessíveis regiões inteiras que ainda poderiam apresentar atividade catalítica.

Ensaio de ^{27}Al NMR em catalisadores desativados, mostrando que o grau de distorção da geometria local do Al nos sítios ácidos de Brønsted se correlaciona bem com o teor de coque depositado no suporte, apoiariam a hipótese de desativação por sítio ativo (ZHENG et al., 2006).

Por outro lado, um mecanismo por bloqueio de boca de poro foi sugerido, após constatar-se a ocorrência de um ponto de inflexão na curva de atividade para um catalisador de Mo/HMCM-22, acelerando-se a taxa de desativação a partir de um dado teor de coque (RODRIGUES e MONTEIRO, 2004). Em outro estudo, a quantidade de C_6H_6 adsorvida sobre os sítios ácidos de um catalisador desativado após 5 h de reação (993 K, $50 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, 2 % CO_2) cai 74 % em relação ao catalisador fresco (BAI et al., 2004). Entretanto, o volume de microporos, medido por adsorção de N_2 , reduziu-se apenas 33 %, concluindo-se que parte dos canais onde se localizam sítios inacessíveis para o C_6H_6 , poderia ainda ser transitada por moléculas menores, como o N_2 .

Em vários trabalhos é citada a participação de sítios ácidos de Brønsted “livres”; isto é, não trocados com Mo, na formação do coque. Isto foi confirmado ao serem utilizadas misturas de Mo/Al_2O_3 e HZSM-5, fisicamente separáveis após a reação por diferença de densidades (HONDA et al., 2004). Foi constatado que a maior parte do coque é depositada no suporte zeolítico e que, com a adição de HZSM-5 fresco à fração metálica usada, recupera-se a atividade para produção de benzeno.

Sob a hipótese de que o excesso de sítios ácidos de Brønsted seria prejudicial para a estabilidade do catalisador, testou-se o desempenho de HZSM-5 desaluminizada por tratamento hidrotérmico, seguido de lixiviação com HCl das espécies de Al extra-rede (LU et al., 2001; MA et al., 2002). Uma desaluminação moderada (823 K, 38 kPa de vapor H_2O , 6h) aumenta a estabilidade do catalisador e o rendimento de aromáticos (8,7 %, após 7 h a 1023 K) e reduz ainda a seletividade a coque (18,7 %). Resultados semelhantes foram obtidos, posteriormente, para Mo/HMCM-22 (SHU et al., 2002b).

Considerando-se a importância dos sítios ácidos de Brønsted na dispersão do Mo, foi proposto, posteriormente, efetuar o tratamento hidrotérmico após a troca iônica do metal (WANG et al., 2003). Este procedimento extrai Al da rede apenas dos sítios de Brønsted livres e, como consequência, reduz a geração de coque e melhora a formação de aromáticos (após 20 h de

reação, conserva 60 % do rendimento inicial de aromáticos). Entretanto, se o tratamento hidrotérmico for muito severo, observa-se a extração de Al sob a forma de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, cataliticamente inativo.

Outro enfoque sugere que apenas os sítios ácidos de Brønsted localizados na superfície externa dos cristalitos de HZSM-5, contabilizando cerca de 25 % do total, seriam os responsáveis pela formação de precursores de coque (DING et al., 2002; BRADFORD et al., 2004). Estes hidrocarbonetos aromáticos polinucleares condensariam na forma de depósitos carbonáceos, dificultando o transporte ao interior dos microporos. Por ação de um silano orgânico (APTS), os sítios externos seriam substituídos por SiO_x , quimicamente inertes. Com a superfície externa isenta de sítios de troca, o Mo migraria ao interior dos canais, onde as restrições estéricas impediriam a formação dos precursores de coque. Experimentalmente, os resultados indicam que, ainda que não seja completamente eliminada, há uma redução efetiva na taxa de desativação e na seletividade ao coque. Ao mesmo tempo, nota-se um aumento de 25 % no rendimento em aromáticos.

Sob um ponto de vista diferente, procuraram-se criar acessos alternativos aos sítios ativos do interior dos cristalitos, mediante a dissolução parcial da rede da zeólita por tratamento com solução alcalina (SU et al., 2002). Sob condições moderadas de lixiviação (HCl 0,05 M, 323 K, 1 h), as propriedades texturais do suporte não se modificam substancialmente, à exceção da aparição de um novo sistema de mesoporos. Estes poros possuem a capacidade de acomodar os depósitos carbonosos sem prejuízo da atividade para a reação principal, fato que explica a maior quantidade de coque encontrado no suporte tratado em relação ao original após 6 h de reação. Nota-se também um aumento na seletividade do naftaleno ($\text{C}_{6-9}:\text{C}_{10}$ igual a 5 e 8, respectivamente), explicável por causa da menor restrição que possuem os sítios ativos expostos ao interior dos mesoporos. Contudo, aumentando a severidade do tratamento (HCl 0,2 M, 353 K, 5 h), a estrutura da zeólita colapsa e seu desempenho catalítico cai abaixo do suporte original.

Outra linha de trabalho propõe introduzir co-reagente na alimentação (O₂, CO₂, CO, H₂O e NO) junto com o CH₄, visando a restringir a formação dos precursores de coque e a impedir sua condensação na forma de depósitos carbonosos. Em geral, existe um efeito negativo sobre a taxa inicial de formação de hidrocarbonetos, em relação à alimentação de CH₄ puro, porém compensado após algumas horas de operação devido ao ganho na estabilidade do catalisador.

É importante salientar que estes co-reagentes (O₂, CO₂, H₂O, NO) são adicionados em proporção de uns poucos percentuais molares, de forma a acoplar a reação de geração de coque:



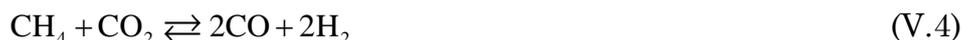
com reações de re-gasificação (ver coeficientes na Tabela V-1):



Tabela V-1: Coeficientes estequiométricos das reações de re-gasificação de coque com O₂, NO, CO₂ e H₂O.

Q	y	a	b	c	d
O ₂	$\frac{2+x}{4}$	1	0	$\frac{x}{2}$	0
NO	$1+2x$	1	$\frac{1+2x}{2}$	$2x$	0
CO ₂	$\frac{2+x}{2}$	$\frac{4+x}{2}$	0	$\frac{x}{2}$	0
H ₂ O	1	1	0	0	$\frac{2+x}{2}$

Este acoplamento deve ser otimizado, desfavorecendo as reações de reforma e oxidação parcial do CH₄:



Dentro deste esquema de reações, pode-se ainda considerar a reação de deslocamento gás – água:



Não obstante, cálculos de equilíbrio termodinâmico (LIU et al., 2002b) efetuados para uma mistura contendo inicialmente 85:3:12 moles de CH₄:CO₂:Ar (950 K, 100 kPa) mostram que a quantidade de água formada pela reação de deslocamento é desprezível.

Um estudo de XPS do Mo_{3d} da superfície do catalisador (TAN et al., 2003), mostrou que, em presença de O₂ ou CO₂, o leito catalítico não tem uma composição química uniforme ao longo do reator. Próximo à entrada, onde as condições são oxidantes, prevalecem as espécies Mo⁶⁺. Rapidamente, o O₂ é consumido, formando CO_x e H₂O. Com CH₄ em excesso, ocorrem reações de reforma que eliminam CO₂ e H₂O do meio para dar CO e H₂. Unicamente quando a totalidade do CO₂ e H₂O é consumida, a composição do gás é propícia para a existência da fase carvão e, portanto, para a formação de aromáticos. Um mecanismo semelhante é obtido alimentando-se diretamen-

te CO₂, H₂O, ou NO, com exceção da etapa de oxidação. Se a concentração de co-reagente superar um determinado valor, o leito fica completamente sob o regime de oxidação – reforma, não havendo produção de aromáticos.

Diferentes autores determinaram as frações molares ótimas de co-reagentes em diversas condições de reação (temperatura, pressão, teor de Mo e velocidade espacial da alimentação). Para O₂, obteve-se 0,5 % a 973 K (OSAWA et al., 2003) e 3,2 % a 1043 K (TAN et al., 2003); para CO₂, 1.6 % a 973 K (LIU et al., 2002b, OSAWA et al., 2003, LIU et al., 1998) e 5 % a 1073 K e 3 bar (SHU et al., 2002a); e para H₂O, 2,2 % a 998 K e 3 bar (LIU et al., 2003). No caso da H₂O, acima de 2,6 % e 1023 K é verificada a extração de Al do suporte por ²⁷Al NMR, o que provoca a rápida desativação do catalisador. O ganho em estabilidade é devido à presença de CO e H₂ na região do leito carburada.

Entretanto, o efeito do CO é ainda objeto de controvérsia. Por um lado, concluiu-se que o desempenho catalítico de um catalisador com 3 % Mo/HZSM-5 é insensível à concentração de CO na faixa entre 1,8 e 12 % a 973 K e 1 bar (LIU et al., 1998, OHNISHI et al., 1999). Posteriormente, foi verificado que um catalisador de Re/HZSM-5, também ativo para formação de aromáticos, apresenta uma fração ótima de CO, entre 20 e 25 %, a 1023 K e 3 bar (WANG et al., 1999, WANG et al., 2000). Este efeito estaria baseado na adsorção dissociativa do CO sobre o Re metálico, onde o oxigênio adsorvido eliminaria o coque “inerte” (aquele queimado a alta temperatura durante a TPO), que seria substituído por carbono mais facilmente hidrogenável em intermediário da reação de aromatização.

Sendo o H₂ um produto de reação, sua adição na alimentação tem um efeito negativo sobre a conversão de equilíbrio a hidrocarbonetos, assim como na taxa de reação. Contudo, o H₂ favorece a re-hidrogenação de espécies superficiais:



Os resultados experimentais, utilizando concentrações de H₂ entre 0 e 15 %, mostram o efeito pronunciado do H₂ sobre a produção de coque e, conseqüentemente, sobre a estabilidade do catalisador (MA et al., 2003). A seletividade relativa entre hidrocarbonetos não é afetada de forma significativa pela presença de H₂.

Na área de reforma catalítica, é reconhecida a existência de uma relação inversa entre a concentração de H₂ na mistura reacional e a taxa de deposição de coque. Um exemplo aplicado com sucesso na aromatização de n-C₇H₁₆ é a expressão empírica:

$$\mathcal{R}_K = e^{-k_3 C_K} p_s \left(\frac{k_1}{p_{H_2}} + \frac{k_2}{(p_{H_2})^2} \right) \quad (V.8)$$

onde o fator $e^{-k_3 C_K}$ representa a função de desativação da reação de formação de coque pela presença do próprio coque; p_s refere-se à pressão parcial do precursor a partir do qual o coque é gerado, k_1 , k_2 e k_3 são coeficientes ajustáveis do modelo (LIU, 1995).

V.2. Metodologia

V.2.1. Materiais

O mesmo catalisador utilizado no estudo cinético do Capítulo IV (Mo/HZSM-5, Si:Al de 12,5 e Mo:Al de 0,34) foi escolhido para os testes de estabilidade descritos neste capítulo.

O protocolo de pré-tratamento (redução – carburação) foi idêntico ao descrito na Seção IV.2.2.

V.2.2. Equipamento

Os experimentos foram conduzidos na Unidade de Desidroaromatização de CH₄, descrita na Seção IV.2.3. O módulo de TPO-FID foi utilizado para a quantificação de coque do catalisador gasto.

V.2.3. Técnicas Analíticas

Para os testes de desativação, o efluente do reator foi amostrado a intervalos de tempo regulares (25 min) e analisado cromatograficamente, de acordo com a técnica descrita na Seção IV.2.4.

Para quantificação de coque depositado no catalisador, utilizou-se a oxidação a temperatura programada com detecção por FID (FUNG e QUERINI, 1992). Essencialmente, a técnica consiste em alimentar uma mistura oxidante (2 % de O₂ em N₂, 37,5 cm³·min⁻¹) ao reator de TPO, contendo a amostra que se deseja analisar, enquanto a mesma é aquecida da temperatura ambiente até 1073 K (20 K·min⁻¹). O efluente do reator de TPO com CO_x é misturado com H₂ (22,0 cm³·min⁻¹) e passando-se em seguida por um reator metanador, onde os CO_x são convertidos estequiometricamente em CH₄, com eficiência maior que 99 %, sobre um catalisador com 20 % Ni suportado em SiO₂. Os gases são direcionados ao detector FID do cromatógrafo gasoso da unidade para quantificação do CH₄. O esquema da unidade é mostrado na Figura V-1.

V.2.4. Calibração do Detector FID

O sinal do FID é proporcional à vazão molar de CH₄ que por ele passa ($Q_{CH_4} = \alpha_{CH_4} S_{FID}$). Logo, a quantidade total de carbono queimado durante a TPO (q_C) pode ser calculada por integração do sinal do FID:

$$q_C = \int_0^{t_f} Q_{CH_4} dt = \alpha_{CH_4} \int_0^{t_f} S_{FID} dt = \alpha_{CH_4} A_{TPO} \quad (V.9)$$

O detector FID foi calibrado na faixa entre 0 e 2 % de CH₄ em relação à corrente de mistura oxidante alimentada. Uma corrente com CH₄ (10 % em He) foi diluída na mistura oxidante até a concentração desejada, e enviada diretamente para o FID, obtendo-se o fator de resposta deste instrumento para o CH₄. A resposta obtida foi linear na faixa de condições testadas.

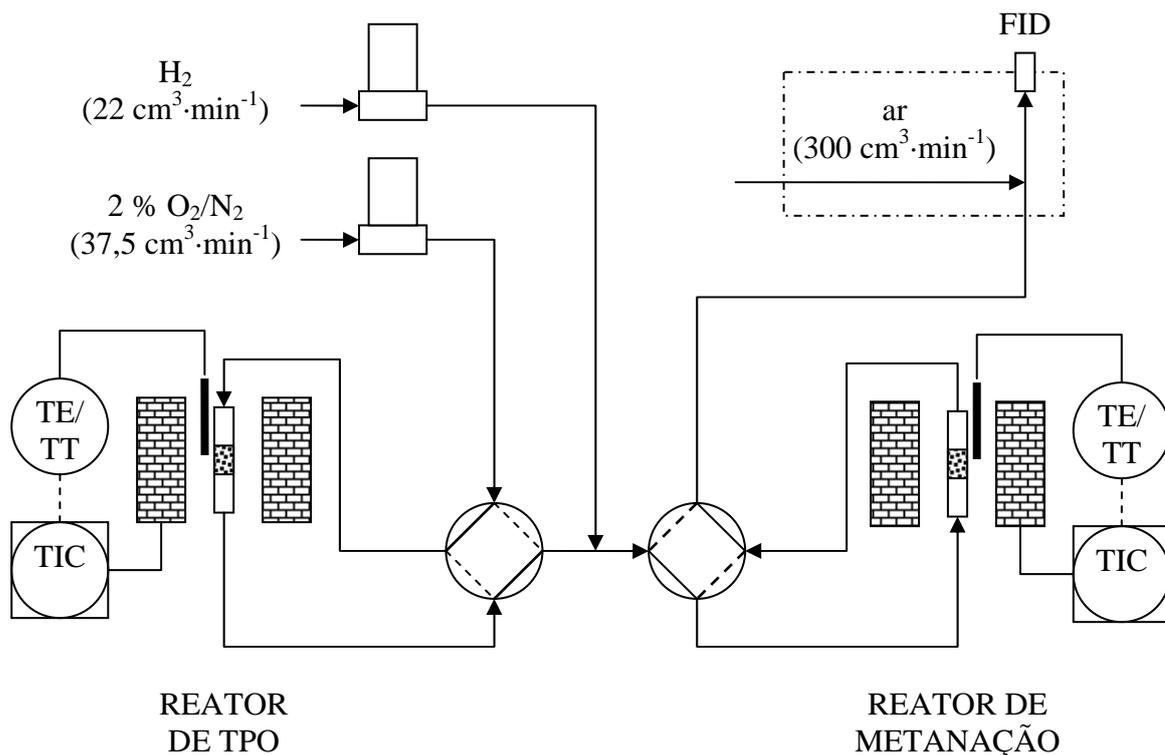


Figura V-1. Esquema do módulo TPO-FID da Unidade de Desidro-aromatização de CH₄.

Posteriormente, calculou-se o grau de conversão de CO₂ no metanador, introduzindo-se proporções variáveis de CO₂ (10 % em N₂) na mistura oxidante e analisando-se a quantidade de CH₄ formada. A conversão completa do CO_x em CH₄ foi verificada nestas condições (Figura V-2).

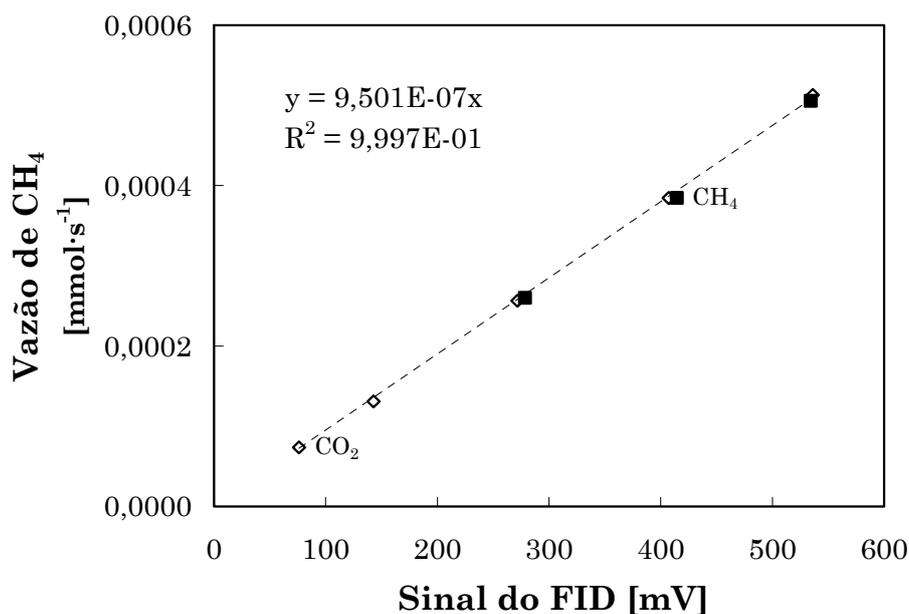


Figura V-2. Fator de resposta do FID para o CH₄ introduzido diretamente (■), ou produzido a partir de uma quantidade equivalente de CO₂ no metanador (◇).

V.2.5. Testes Catalíticos

O leito catalítico foi montado na forma descrita na Seção IV.2.6, utilizando-se tipicamente 200 mg por experimento. Em alguns casos, o leito foi dividido em quatro seções, de 50 mg cada uma, separadas entre si por uma fina camada de lã de quartzo, de forma tal a podê-las recolher individualmente após a reação para efetuar a análise de TPO.

V.3. Resultados Obtidos

V.3.1. Efeito da Temperatura de Reação

O efeito da temperatura de reação sobre a estabilidade do catalisador foi avaliado a três temperaturas: 980 K, 970 K e 950 K, com um tempo espacial da carga de 8,1 s·mg·μmol⁻¹ e com alimentação de CH₄ puro. Na Figura

V-3, mostra-se a evolução da conversão global de CH₄, onde a desativação é evidente.

Define-se, agora, uma função de atividade do catalisador como a produtividade total em hidrocarbonetos gasosos relativa a seu valor em 10 min (primeiro ponto amostrado):

$$\alpha(t) \equiv \frac{\sum_{i=1}^{n_C} \gamma_i(t)}{\sum_{i=1}^{n_C} \gamma_i|_{t=10 \text{ min}}} \quad (\text{V.10})$$

Observa-se que esta função depende da temperatura de reação na faixa analisada (Figura V-4). Por outro lado, a taxa de desativação, dada pela inclinação sempre decrescente da curva de atividade, correlaciona-se bem com a queda da produtividade em coque ao longo da campanha (Figura V-5)

A produtividade total em hidrocarbonetos, mostrada na Figura V-6 juntamente com o limite termodinâmico de conversão de CH₄ em cada temperatura, apresenta um comportamento coincidente com a conversão global.

Durante a desativação, ocorre uma notável mudança de seletividade, prejudicando-se a formação de aromáticos (Figura V-7 e Figura V-8). Dentro da fração aromática, o C₁₀H₈ é particularmente afetado pela redução da atividade do catalisador (Figura V-9). Da mesma forma, o C₂H₆ diminui a sua participação na fração C₂s, a medida que os aromáticos perdem espaço no espectro de produtos (Figura V-10 e Figura V-11).

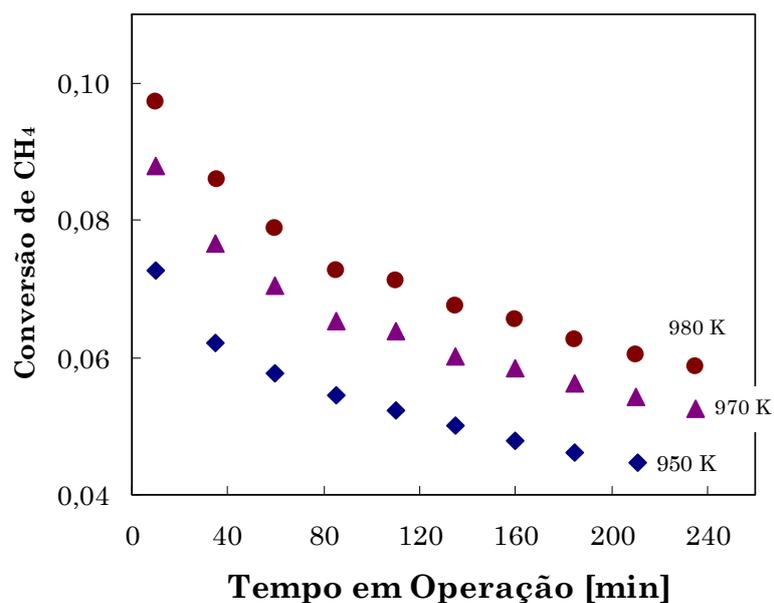


Figura V-3. Conversão de CH₄ em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro).

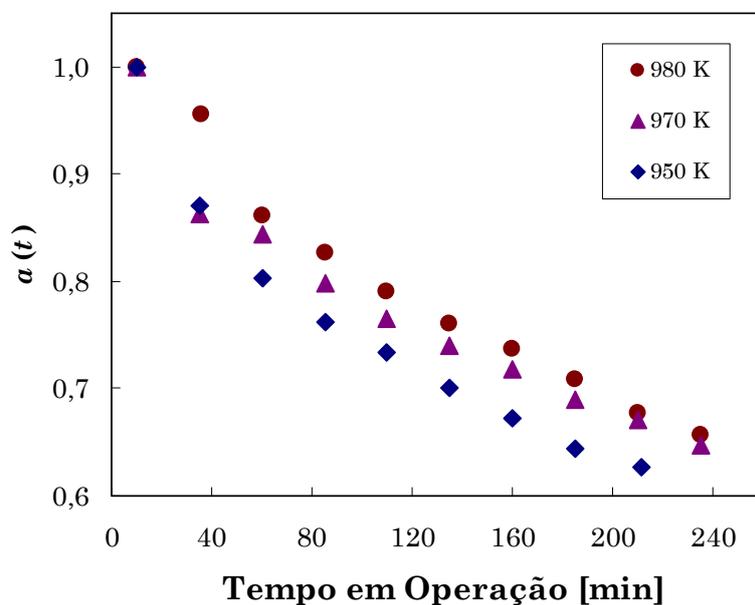


Figura V-4. Função atividade (relativa à conversão em 10 min) em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro).

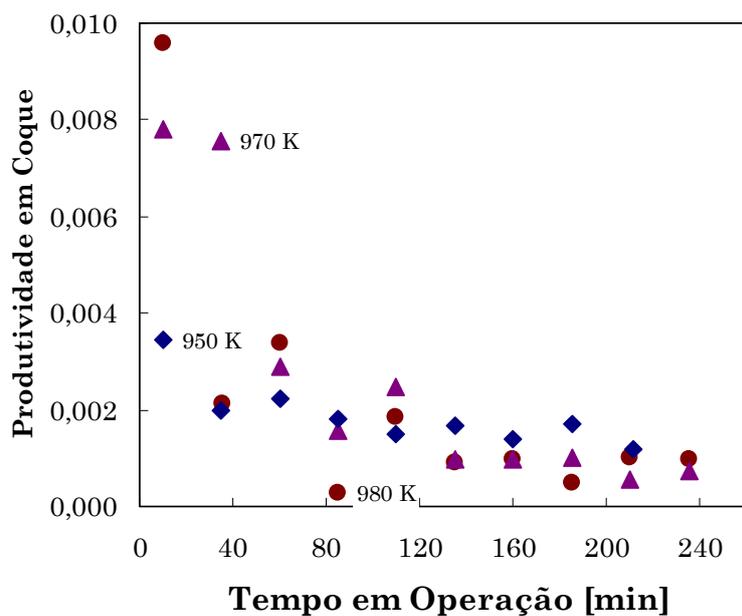


Figura V-5. Produtividade em coque em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação ($8,1 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, 105 kPa , CH_4 puro).

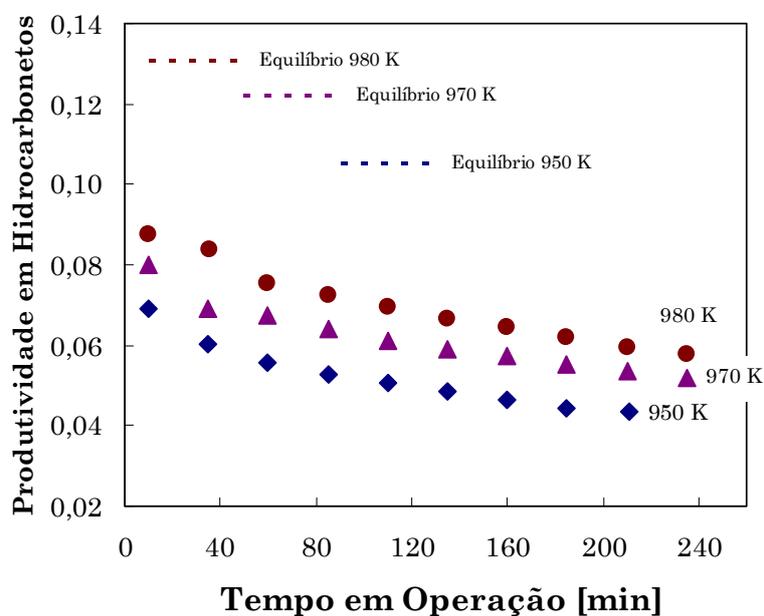


Figura V-6. Produtividade em hidrocarbonetos em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação ($8,1 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, 105 kPa , CH_4 puro).

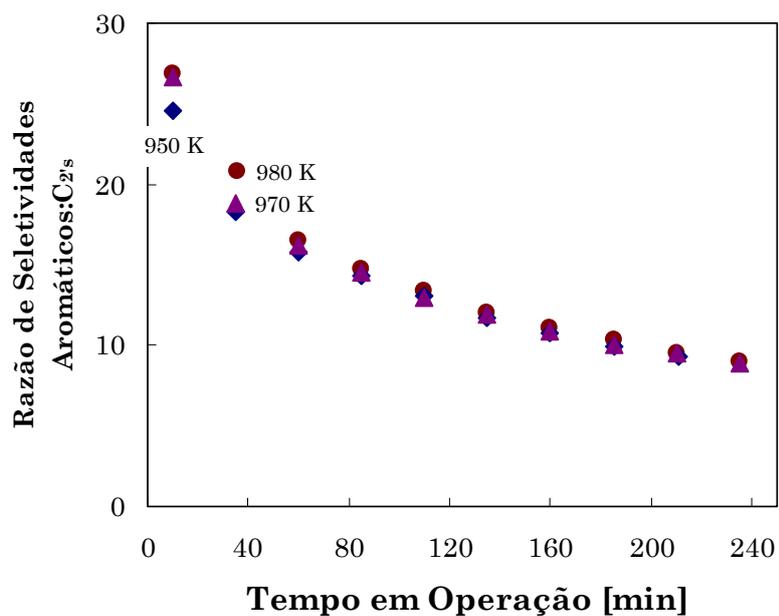


Figura V-7. Razão de seletividades de aromáticos e de C₂'s em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro).

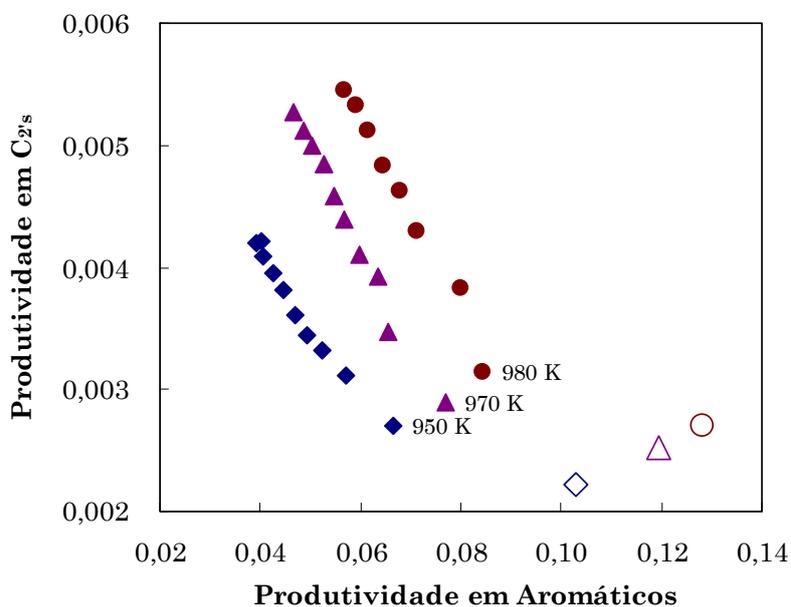


Figura V-8. Distribuição de produtos entre C₂'s e aromáticos para diferentes valores de temperatura (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro). Símbolos vazios representam os valores de equilíbrio para cada temperatura.

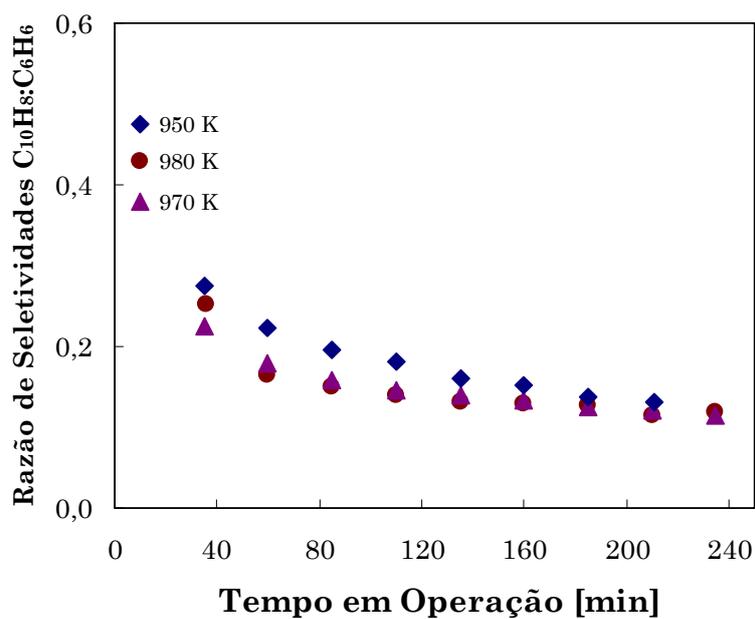


Figura V-9. Razão de seletividades de C₁₀H₈ e C₆H₆ em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro).

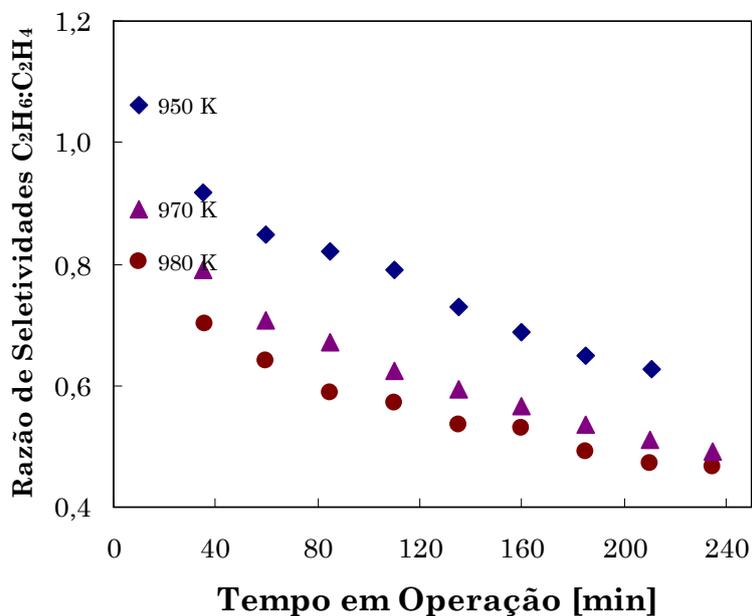


Figura V-10. Razão de seletividades de C₂H₆ e C₂H₄ em função do tempo de operação, para diferentes valores de temperatura de reação (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro).

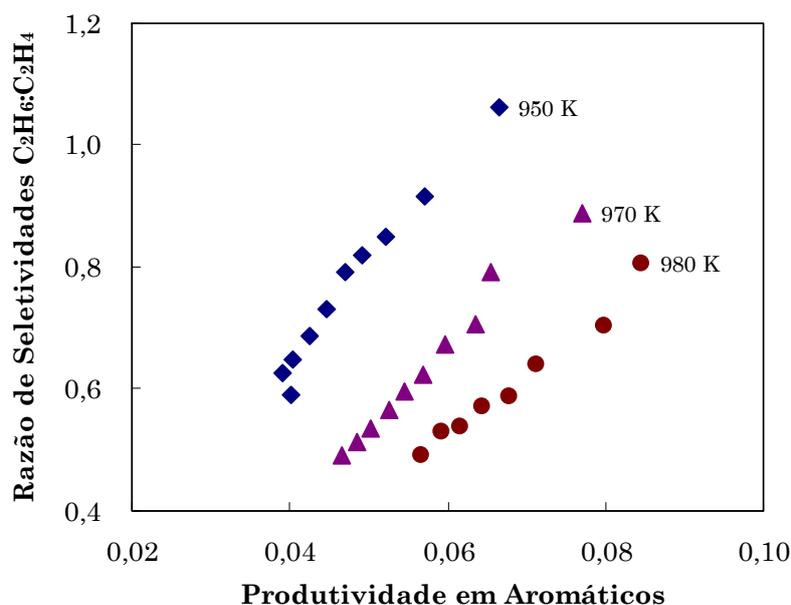


Figura V-11. Razão de seletividades de C₂H₆ e C₂H₄ em função da produtividade em aromáticos, para diferentes valores de temperatura (8,1 s·mg·μmol⁻¹, 105 kPa, CH₄ puro).

V.3.2. Efeito do Tempo Espacial

Esta série de experimentos foi executada variando-se o tempo espacial entre 2,2 e 18,9 s·mg·μmol⁻¹, a 930 K e 105 kPa, durante 4 h.

Na Figura V-12 mostra-se a conversão global de CH₄ em função do tempo de campanha. Quanto maior o tempo espacial, mais estável se torna a produtividade em hidrocarbonetos (Figura V-13). Diferentemente do observado em relação ao efeito da temperatura, neste caso a atividade do catalisador é fortemente afetada pelo tempo espacial do CH₄ no reator, em particular para valores reduzidos desta variável (Figura V-14). O aumento de produtividade em hidrocarbonetos observado durante os primeiros instantes da reação para o caso do maior tempo espacial (18,9 s·mg·μmol⁻¹) deve-se á redução da seletividade do coque; desta forma, a despeito da queda na conversão global, esta redução dá-se principalmente na geração de coque, aumentando-se a parcela convertida em hidrocarbonetos gasosos.

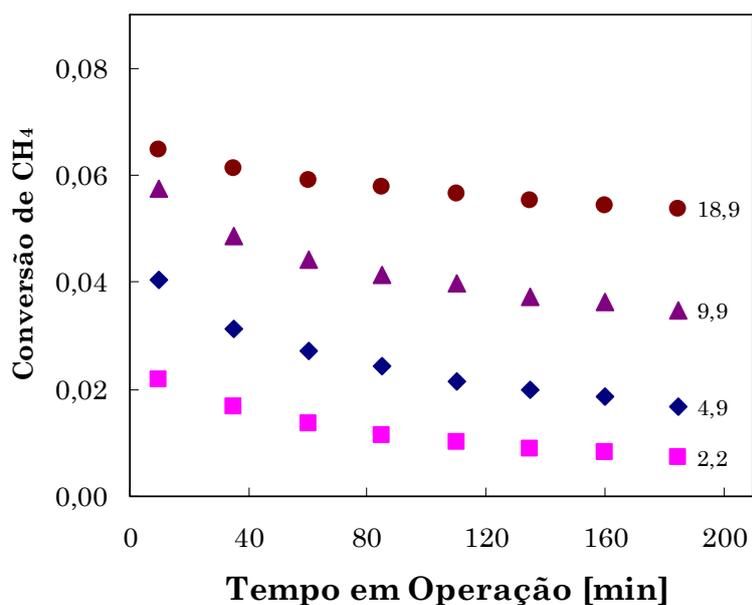


Figura V-12. Conversão de CH₄ em função do tempo de operação, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (930 K, 105 kPa, CH₄ puro).

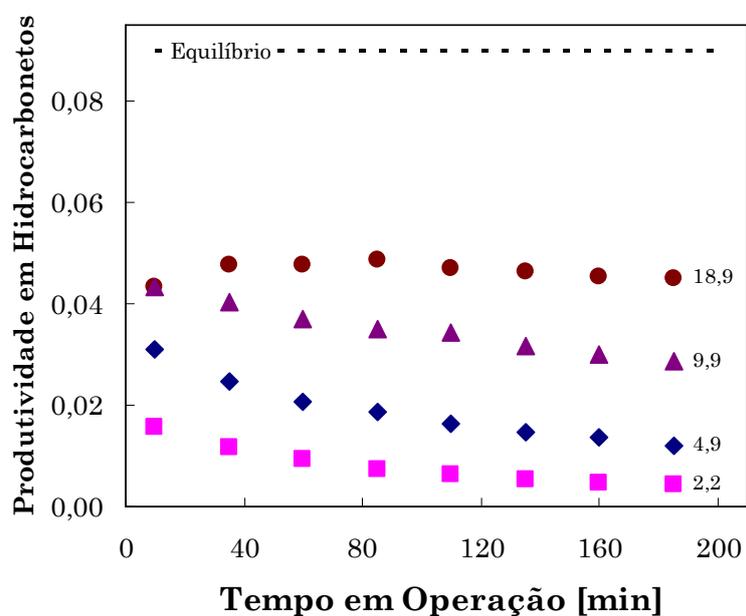


Figura V-13. Produtividade total em hidrocarbonetos gasosos em função do tempo de operação, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (930 K, 105 kPa, CH₄ puro).

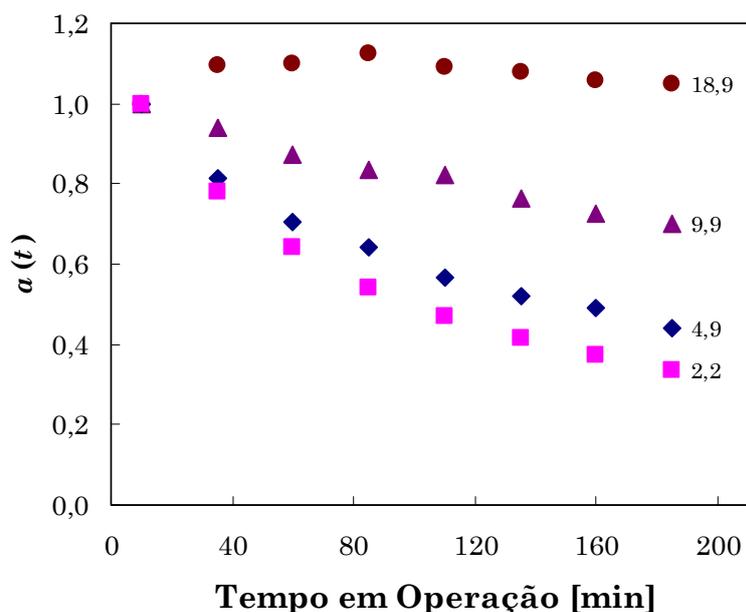


Figura V-14 Função atividade (relativa à conversão em 10 min) em função do tempo de operação, para diferentes valores de tempo espacial [$s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$] (930 K, 105 kPa, CH_4 puro).

O aumento do tempo espacial tem um efeito benéfico sobre a seletividade dos hidrocarbonetos aromáticos (Figura V-15). O $C_{10}H_8$ aparece novamente como o aromático mais afetado pela desativação do catalisador, cedendo parte da sua conversão ao C_6H_6 (Figura V-16), assim como a seletividade decrescente do C_2H_6 na fração C_2 's (Figura V-17). Segundo a Figura V-18, para uma dada temperatura, a proporção de C_2H_6 na fração C_2 's depende apenas do rendimento observado em aromáticos. Esta correlação apóia a hipótese da formação de aromáticos mediante reações de transferência de H ao C_2H_4 .

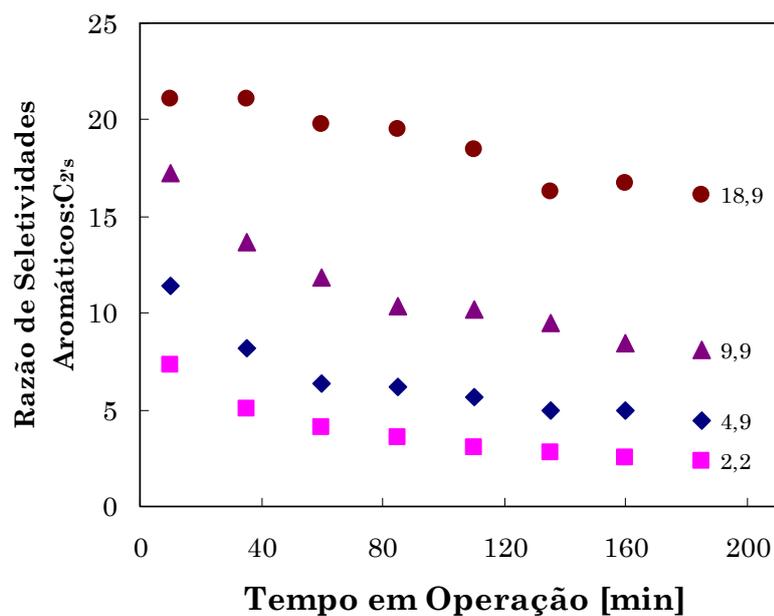


Figura V-15. Razão de seletividades de aromáticos e C₂s em função do tempo de operação, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (930 K, 105 kPa, CH₄ puro).

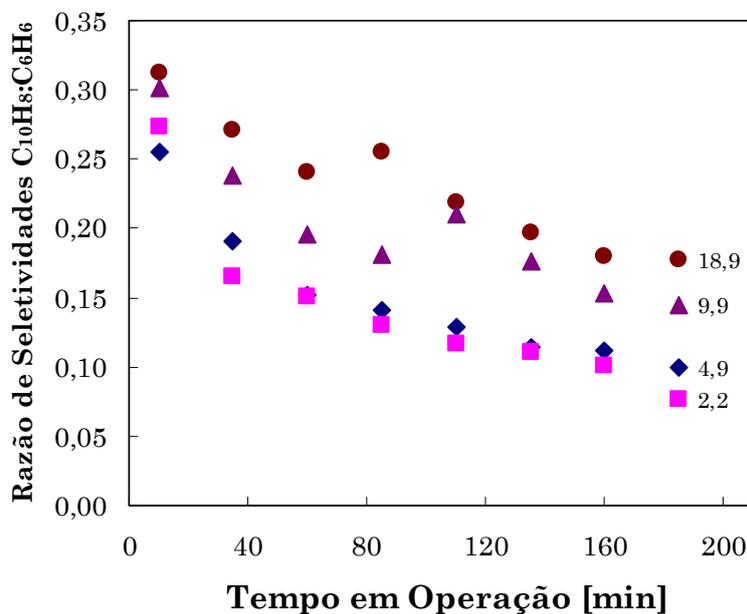


Figura V-16. Razão de seletividades de C₁₀H₈ e C₆H₆ em função do tempo de operação, para diferentes valores de tempo espacial [s·mg·μmol⁻¹] (930 K, 105 kPa, CH₄ puro).

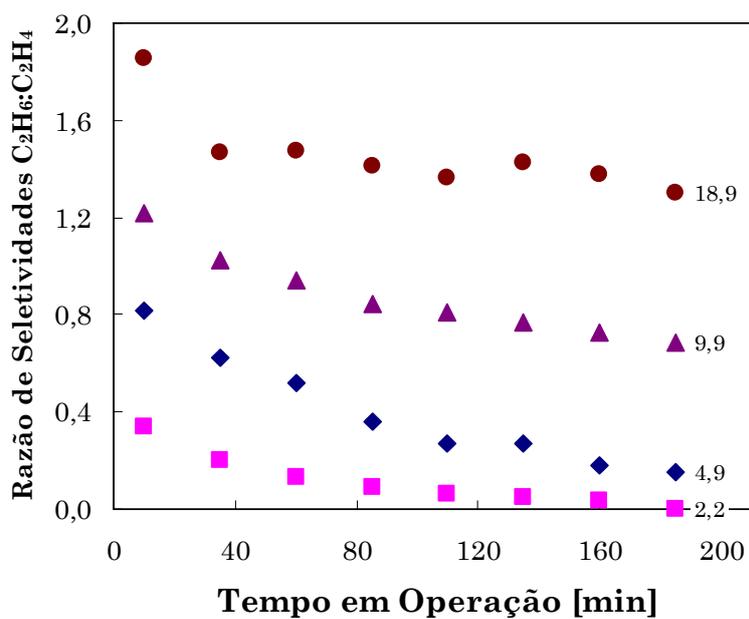


Figura V-17. Razão de seletividades de C_2H_6 e C_2H_4 em função do tempo de operação, para diferentes valores de tempo espacial [$s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$] (930 K, 105 kPa, CH_4 puro).

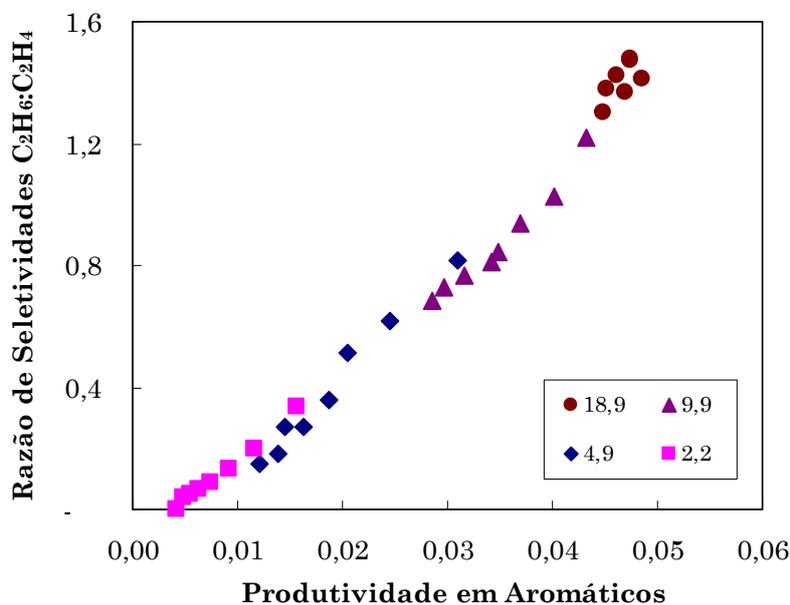


Figura V-18. Razão de seletividades de C_2H_6 e C_2H_4 em função da produtividade em aromáticos, para diferentes valores de tempo espacial [$s \cdot mg \cdot \mu mol^{-1}$] (930 K, 105 kPa, CH_4 puro).

V.3.3. Efeito da Relação $H_2:CH_4$ da Carga

O efeito do H_2 sobre a desativação do catalisador foi pesquisado na faixa entre 0 e 20 % de H_2 em uma corrente de CH_4 , a 980 K e 105 kPa. Experimentos preliminares indicaram que concentrações de H_2 acima de 25 % inibem a produção de hidrocarbonetos aromáticos.

Conforme a concentração de H_2 aumenta, nota-se claramente uma redução na taxa de desativação do catalisador (Figura V-19 e Figura V-20). Embora o rendimento inicial em hidrocarbonetos seja menor em presença de H_2 na carga, devido às limitações termodinâmicas próprias do sistema reacional, devido ao ganho em estabilidade utilizando entre 5 e 10 %, o rendimento neste caso supera ao obtido com CH_4 puro a partir de 2 h em operação.

Com 20 % de H_2 introduzido na carga, a operação torna-se completamente estável; neste caso, os rendimentos (0,011) e distribuição entre aromáticos e C_2 's (6,1) situam-se muito próximos dos valores de equilíbrio (0,014 e 7,2 respectivamente). Para concentrações de H_2 entre 5 e 10 %, observa-se uma queda de 50 % na relação de rendimentos entre aromáticos e C_2 's. (Figura V-21). O $C_{10}H_8$ é o produto aromático cujo rendimento é reduzido em maior grau (Figura V-22).

Entre 5 e 10 % de H_2 , a relação entre C_2H_6 e C_2H_4 permanece praticamente constante, contrastando com a queda abrupta observada no caso da carga composta por CH_4 puro (Figura V-23).

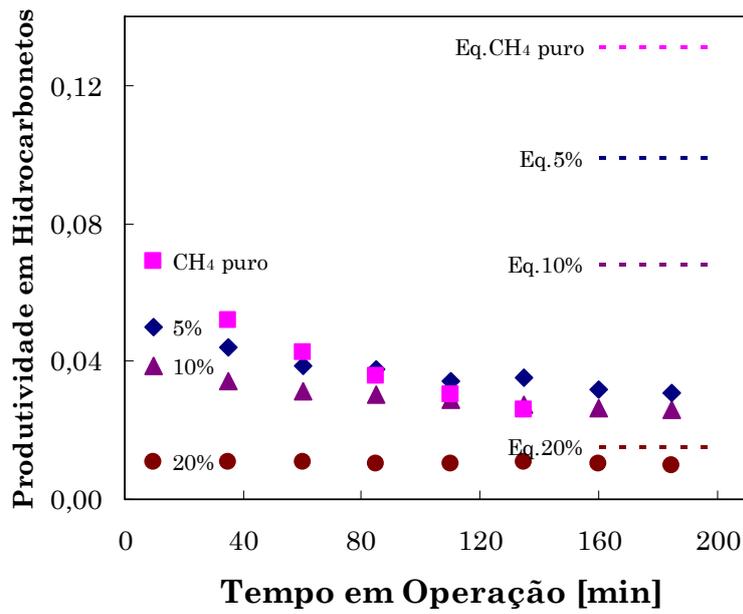


Figura V-19. Produtividade em hidrocarbonetos gasosos em função do tempo de operação, para diferentes valores de concentração de H₂ na carga (980 K, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹).

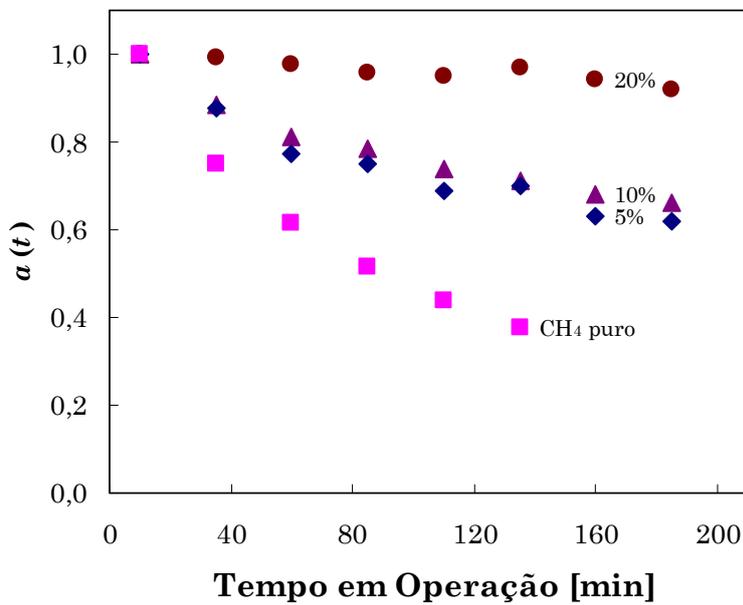


Figura V-20. Função atividade (relativa à conversão em 10 min) em função do tempo de operação, para diferentes valores de concentração de H₂ na carga (980 K, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹).

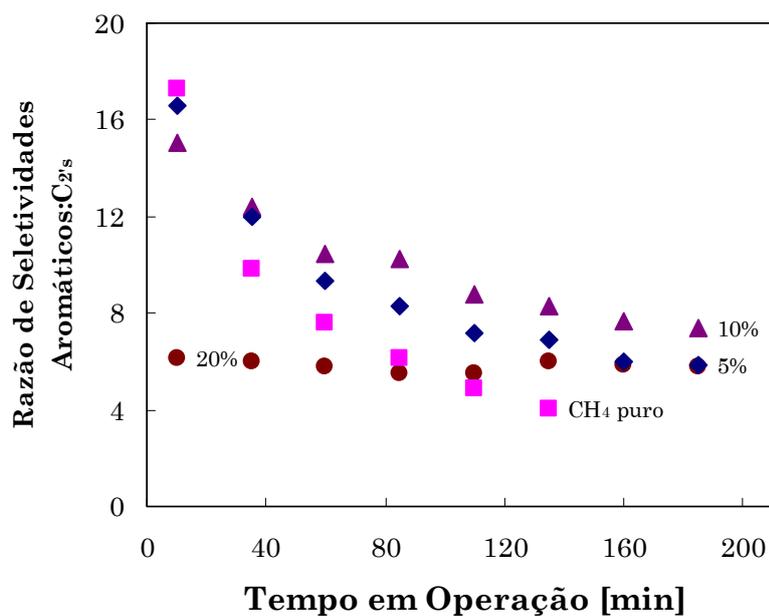


Figura V-21. Relação de seletividades de aromáticos e C₂s em função do tempo de operação, para diferentes valores de concentração de H₂ na carga (980 K, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹).

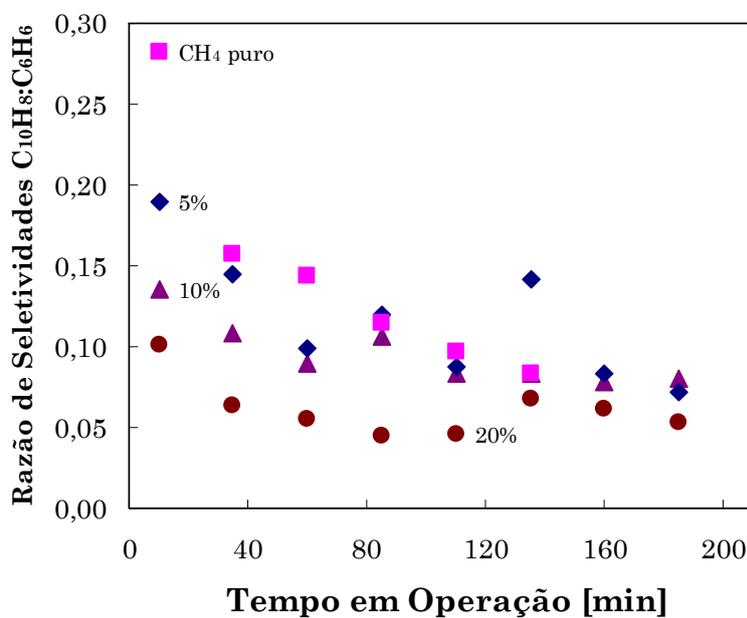


Figura V-22. Razão de seletividades de C₁₀H₈ e C₆H₆ em função do tempo de operação, para diferentes valores de concentração de H₂ na carga (980 K, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹).

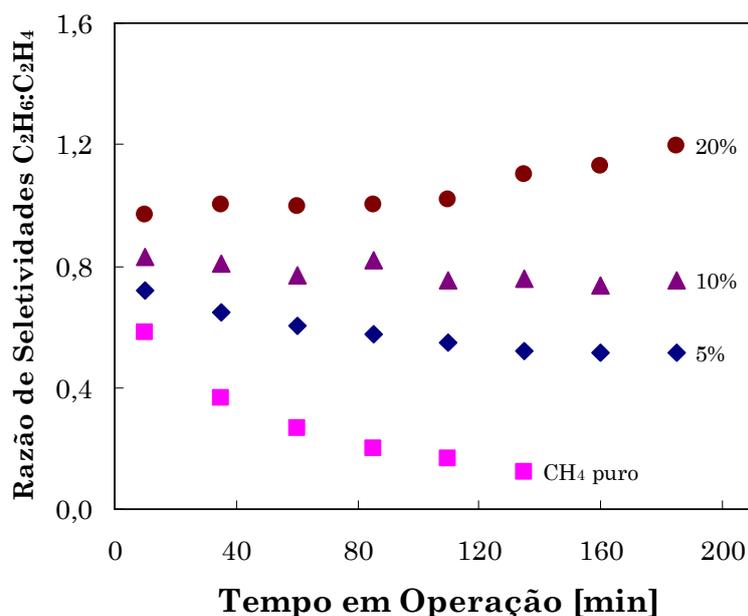


Figura V-23. Razão de seletividades de C_2H_6 e C_2H_4 em função do tempo de operação, para diferentes valores de concentração de H_2 na carga (980 K, 105 kPa, $11 \text{ s} \cdot \text{mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$).

V.3.4. Distribuição do Coque no Leito Catalítico

O efeito do tempo de operação sobre a distribuição espacial do coque é mostrado na Figura V-24. Inicialmente (10 min), o perfil de coque é uniforme, com uma leve tendência a se concentrar nas seções iniciais do leito. Conforme se passa o tempo, estabelece-se um gradiente de concentração de coque bem definido, observando-se a máxima diferença entre os valores extremos aos 110 min. Mais adiante, no teste após 185 min, o gradiente de coque apresenta uma leve diminuição, acumulando-se preferentemente nas camadas posteriores, tendendo à uniformização do perfil.

Reduzindo-se a temperatura de reação de 980 para 930 K, nota-se que não apenas a quantidade total de coque depositada diminui, mas que também o perfil de coque desenvolvido apresenta gradientes menos proeminentes em comparação ao caso de alta temperatura (Figura V-25).

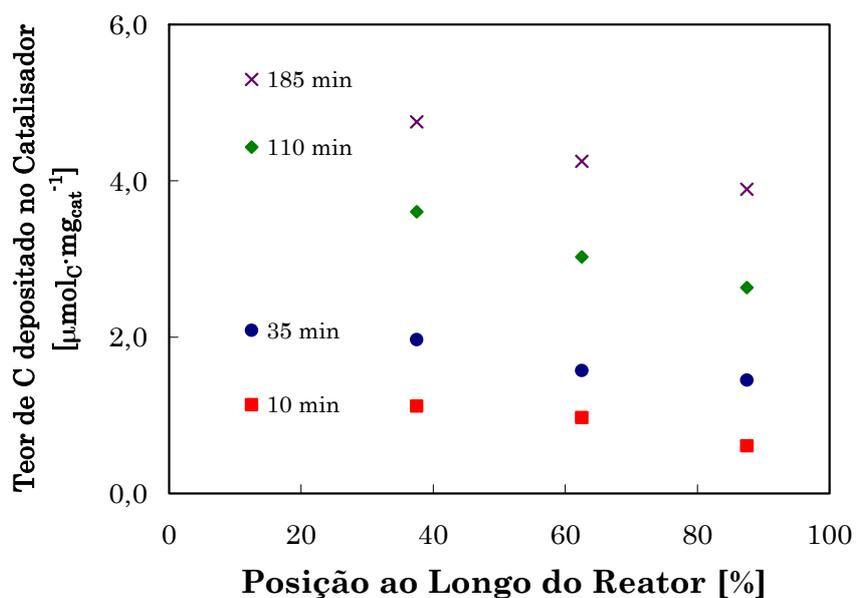


Figura V-24. Teor de C depositado como coque no catalisador em função do tempo de operação (980 K, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹, CH₄ puro).

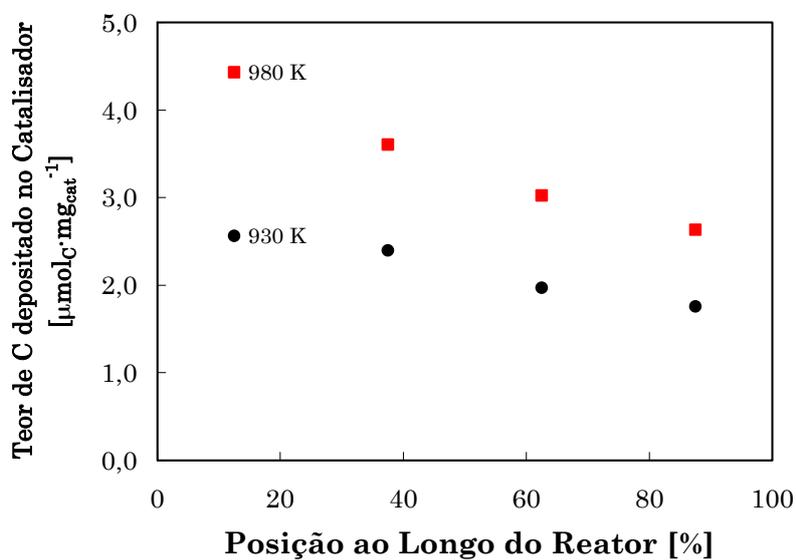


Figura V-25. Teor de coque depositado no catalisador em função da temperatura de reação (110 min de operação, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹, CH₄ puro).

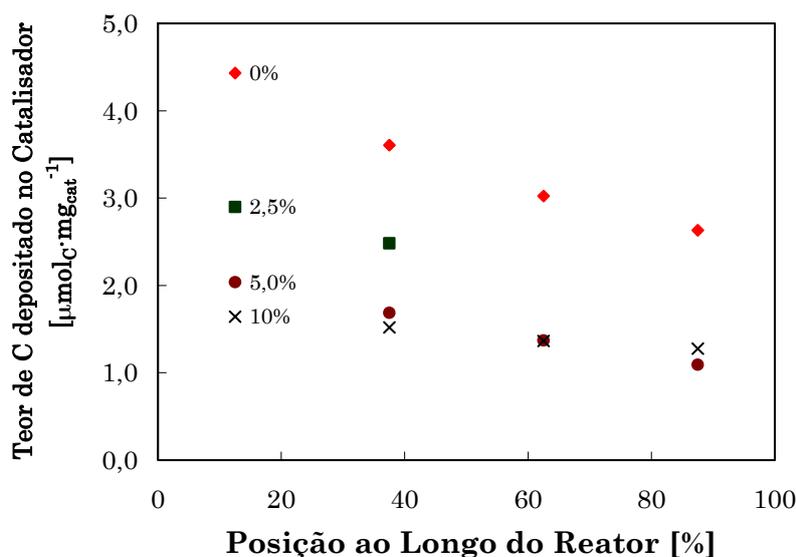


Figura V-26. Teor de coque depositado no catalisador em função do teor de H₂ na alimentação (110 min de operação, 980 K, 105 kPa, 11 s·mg·μmol⁻¹).

O aumento da concentração de H₂ na alimentação apresenta a mesma tendência qualitativa que a redução da temperatura (Figura V-26). Entre 5 e 10 % de H₂ na carga, a quantidade de coque total se reduz em aproximadamente 55 % em relação à alimentação de CH₄ puro. O perfil de coque tende à uniformidade, particularmente a partir de 10 % H₂. Estes resultados confirmam a hipótese da existência de uma distribuição não homogênea de coque ao longo do reator, fato que não tinha sido relatado anteriormente na literatura.

Duas séries de perfis típicos de combustão de coque por TPO são mostradas na Figura V-27 (CH₄ puro, 185 min de reação) e na Figura V-28 (10 % H₂ em CH₄, 110 min de reação). Em todos os casos, a máxima taxa de combustão situa-se na faixa de 840 a 880 K.

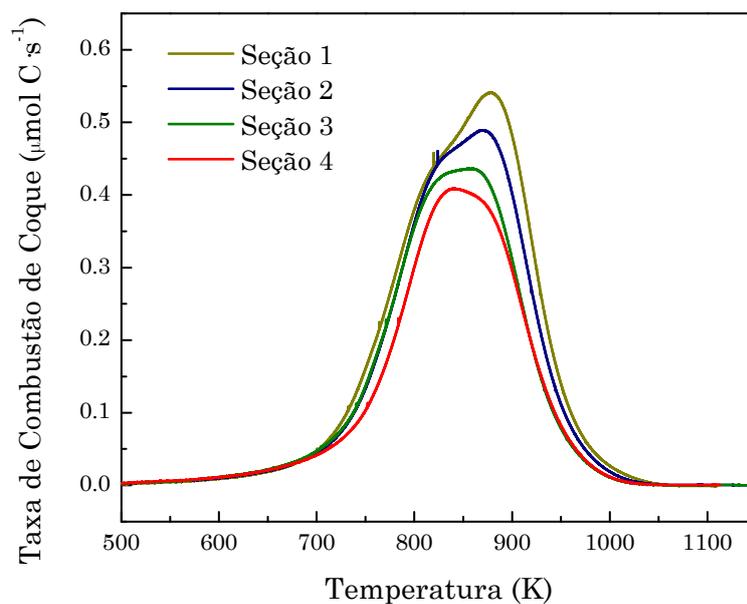


Figura V-27. TPO ($2\% \text{ O}_2/\text{N}_2$, $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) de coque depositado no catalisador após 185 min de reação (980 K , 105 kPa , CH_4 puro, $11 \text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$). Seções numeradas a partir da entrada do leito.

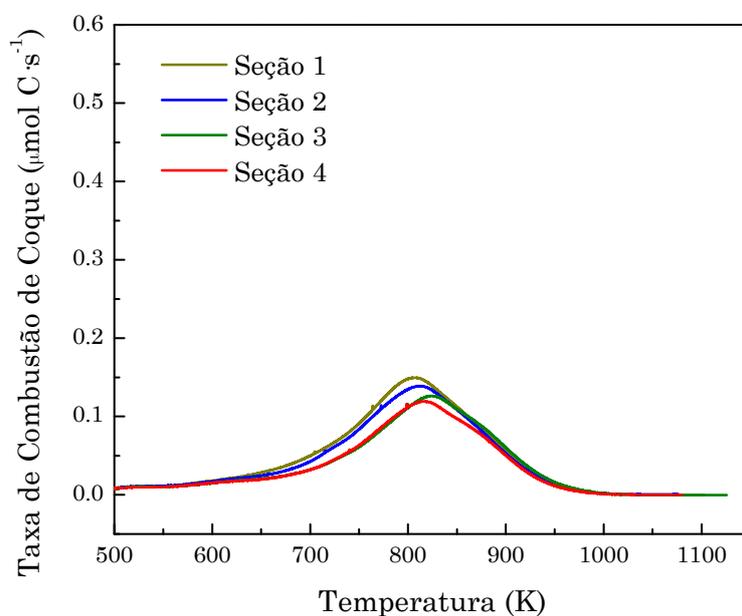


Figura V-28. TPO ($2\% \text{ O}_2/\text{N}_2$, $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) de coque depositado no catalisador após 110 min de reação (980 K , 105 kPa , $10\% \text{ H}_2/\text{CH}_4$ puro, $11 \text{ s}\cdot\text{mg}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$). Seções numeradas a partir da entrada do leito.

V.4. Discussão e Conclusões

Em linhas gerais, os resultados apresentados podem ser explicados de forma concisa, considerando-se duas hipóteses de trabalho:

- a) O H_2 , co-alimentado com o CH_4 na carga ou gerado *in situ* pelas próprias reações de aromatização ou atua como inibidor na formação de precursores de coque ou promove a re-gaseificação do coque formado.
- b) O coque restringe o acesso dos reagentes aos sítios ativos onde os seus próprios precursores são formados, reduzindo-se assim sua taxa de formação e, conseqüentemente, a taxa de desativação do catalisador.

Em todos os casos analisados, o coque apresentou um perfil de concentração decrescente entre a entrada e a saída do reator. Não por acaso, este é o sentido em que a concentração de H_2 no meio reacional aumenta, à medida que é gerado nas reações de desidroaromatização.

Considerando-se que a carburação do Mo se deu de forma uniforme durante a etapa de pré-tratamento, o catalisador encontra-se inicialmente no seu estado de máxima atividade em toda a extensão do leito. Com a introdução do CH_4 , as reações de desidroaromatização ocorrem com maior velocidade nas camadas anteriores do leito, onde a concentração de H_2 é baixa e se opera longe do equilíbrio termodinâmico. O H_2 gerado nesta região protege, em certa medida, as camadas posteriores da deposição de coque e sua conseqüente desativação. Concorrentemente com as reações principais, o coque também é formado nas regiões mais ativas e pobres em H_2 . Em conseqüência, as camadas próximas à entrada do leito sofrem uma deposição de coque mais intensa e perdem progressivamente a sua atividade. Conforme estas zonas se tornam inativas, a conversão de CH_4 desloca-se para as camadas posteriores, que até então vêm conservando uma fração substancial da sua atividade inicial. O perfil de coque avança sobre as camadas ativas, em sintonia com a frente de reação, até atingir o final do leito.

Desta forma, o perfil de coque ao longo do reator começa com uma concentração uniforme no instante inicial. Posteriormente, o gradiente de concentração de coque aumenta pela desativação preferencial das camadas mais próximas à entrada, enquanto as inferiores permanecem parcialmente ativas. Em um determinado instante, o gradiente de coque atinge um máximo, a partir do qual, com a seção superior do leito completamente desativada, a maior parte da conversão do CH_4 se dá nas últimas seções ativas do leito. Eventualmente, todo o leito perderia a sua atividade, e a duração da campanha estaria definida pelas condições de temperatura de reação, tempo espacial e composição da carga.

De acordo com o mecanismo descrito, quanto maior a concentração de H_2 , menor a taxa de deposição de coque. Quando H_2 é co-alimentado junto com o CH_4 , a inibição sobre o coque começa logo na entrada do leito catalítico. Concentrações crescentes de H_2 na mistura reagente reduzem a quantidade total de coque depositado, tornando-se seu perfil mais ou menos uniforme, já que agora toda a extensão do leito está exposta a uma elevada concentração de H_2 . Devido ao fornecimento externo de H_2 , neste caso o catalisador atinge um desempenho estável quando a concentração de H_2 for suficientemente elevada, porém em detrimento da conversão por passo.

O principal efeito da desativação é diminuir a seletividade dos hidrocarbonetos aromáticos. Em princípio, os dois mecanismos principais de desativação por coque, bloqueio individual dos sítios ácidos de Brønsted ou restrição da circulação das moléculas aromáticas pelos canais da zeólita, poderiam dar conta desta observação. Por outro lado, considerando-se válido o mecanismo de formação de aromáticos via carbocátions sugerido por LUKYANOV et al. (1994), a taxa de formação global depende da quantidade total de sítios ácidos, e não da densidade local destes. Portanto, os produtos aromáticos deveriam ver sua produtividade diminuída com aproximadamente a mesma intensidade. Isto não é compatível com os resultados experimentais: a seletividade do C_6H_6 aumenta as expensas do C_{10}H_8 . No entanto, uma explicação mais plausível para esta mudança de seletividade dentro da fração aromática seria a obstrução parcial e gradual das interseções dos canais mi-

croporosos do suporte. Moléculas de maior tamanho, como o $C_{10}H_8$, veriam a sua mobilidade reduzida dentro dos cristalitos da zeólita, e a seletividade observada estaria diretamente vinculada à relação entre as difusividades dos produtos aromáticos.

Dentro da fração C_2 , a desativação é acompanhada de uma redução da seletividade do C_2H_6 em relação ao C_2H_4 . Dado que o tamanho de ambas as moléculas é semelhante, o bloqueio dos poros não poderia originar esta tendência. De acordo com o mecanismo do ciclo catalítico de oligomerização - aromatização sugerido na Seção IV.4, quantidades crescentes de C_2H_6 seriam geradas a partir do C_2H_4 via reações de transferência de H. Por este motivo, ao mesmo tempo que se reduz o rendimento de aromáticos durante a desativação, o rendimento de C_2H_6 também deveria cair. No entanto, se a concentração de H_2 no meio for muito alta (20 % na carga), as reações de aromatização de C_2H_4 , e conseqüentemente a sua formação, seriam impedidas ao extremo de favorecer a dimerização de CH_4 em um produto menos desidrogenado, no caso o C_2H_6 .

O tempo espacial da carga possui um impacto indireto: no maior tempo espacial, a conversão de CH_4 e a sua correspondente geração de H_2 ocorrem mais perto da entrada do leito. Neste caso, o avanço do coque acontece mais lentamente e a taxa de desativação observada é menor. Claro que o preço a pagar por esta estabilidade é o de reduzir a vazão de carga processada.

Capítulo VI: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1. Conclusões Gerais da Tese

Esta tese abarcou três aspectos importantes do processo de desidroaromatização de CH_4 :

1. Desenvolvimento de um protocolo de pré-tratamento que maximize a redução e carburação do Mo suportado na zeólita HZSM-5, ao mesmo tempo em que minimiza a deposição inicial de coque.
2. Análise dos efeitos das variáveis de processo (temperatura, tempo espacial, razões $\text{H}_2:\text{CH}_4$ e Inerte: CH_4) sobre as características cinéticas (atividade e seletividade) da reação de desidroaromatização de CH_4 , em catalisadores de Mo/HZSM-5.
3. Análise dos efeitos das variáveis de processo (temperatura, tempo espacial, relação $\text{H}_2:\text{CH}_4$ e Inerte: CH_4 e tempo de operação) sobre a estabilidade do catalisador de Mo/HZSM-5.

VI.1.1. Pré-tratamento do Catalisador

Como requisito prévio à formação de aromáticos, o Mo que inicialmente se encontra na forma de óxido (estado de oxidação +6) deve ser reduzido e carburado. O aquecimento em CH_4 puro mostra que esta transformação começa por volta de 900 K e atinge sua taxa máxima em torno de 950 K, completando-se ao chegar a 1150 K. Nestas condições de concentração de CH_4 e temperaturas elevadas ocorre a deposição simultânea de coque, desativando o catalisador.

Um método eficaz para reprimir a formação de coque consiste em coalimentar H_2 junto com o CH_4 . Entretanto, a redução da severidade do tratamento provoca a carburação incompleta do Mo. Misturas contendo 20 %

CH₄ em H₂, utilizadas com sucesso na carburação de MoO₃ mássico, não atingem este objetivo de forma eficaz no caso do Mo suportado em HZSM-5. O percentual de CH₄ deve aumentar até 50 % para obter a carburação desejada. Maiores concentrações de CH₄ não trazem benefícios adicionais e aumentam o potencial de formação de coque.

Outro fator determinante é a temperatura de pré-tratamento, que deve ser elevada o suficiente para completar a carburação e, ao mesmo tempo, abaixo do valor em que o coque começa a se tornar um problema para a estabilidade do catalisador. O valor adotado, 990 K para uma mistura 50 % CH₄ em H₂, apresentou-se como uma solução de compromisso adequada.

O tempo espacial não impacta a extensão da carburação na faixa entre 1,5 e 3,0 s·mg·μmol⁻¹. Sugere-se este último valor, visando à economia de H₂.

Mais de 95 % do CO, principal produto gasoso da carburação, é formado durante os primeiros 15 min de contato com a mistura carburante. Independentemente da condição utilizada, não se observa desprendimento de CO após 45 min do início do pré-tratamento.

Em função destes resultados, formulou-se protocolo eficaz para carburação do catalisador, que foi utilizado posteriormente em todos os testes cinéticos e de desativação. Basicamente, consiste em uma etapa de aquecimento em N₂ até 773 K (10 K·min⁻¹); após 30 min naquela temperatura, troca-se o gás inerte pela mistura carburante (50 % H₂ em CH₄), continuando-se a mesma rampa de temperatura até 990 K, e permanecendo neste patamar por mais 30 min.

VI.1.2. Efeito das Variáveis de Processo sobre a Atividade e Seletividade do Catalisador de Mo/HZSM-5

Os dados experimentais mostraram que:

- Obteve-se sucesso em mapear toda a região experimental atingindo-se conversões globais entre 10 % e 90 % do valor de equilíbrio.

- No extremo de temperatura de reação, tempo espacial e fração molar de H₂ elevados, o sistema praticamente atinge o equilíbrio químico.

Segundo os resultados de produtividade em função do tempo espacial, o máximo observado para o C₂H₄ confirma seu caráter de intermediário na transformação de CH₄ em C₆H₆. O C₁₀H₈ pode ser gerado a partir da alquilação do C₆H₆, como sugerem os dados obtidos para conversões próximas do equilíbrio de formação de C₆H₆. Contudo, dados mais precisos na determinação de C₁₀H₈ seriam necessários para estender esta conclusão em toda a região experimental. O C₇H₈ seria gerado a partir da desidroalquilação do C₆H₆, sendo que a sua formação é limitada pelo equilíbrio termodinâmico em toda a faixa de condições pesquisadas. Outros alquilaromáticos foram produzidos em quantidades desprezíveis. Hidrocarbonetos saturados ou insaturados (alquenos, cicloalquenos, dienos, etc.) com três ou mais átomos de carbono não foram detectados na fase gasosa.

Estas observações apontam para um mecanismo de reação baseado em dois conjuntos de etapas elementares:

- “ativação” do CH₄ no sítio metálico, composto por etapas de adsorção do CH₄; dimerização e desidrogenação; e dessorção do C₂H₆ e do C₂H₄. Este mecanismo seria compatível com a proposta de SOLYMOSI
- “aromatização” do C₂H₄ nos sítios ácidos do suporte, que inclui a adsorção de C₂H₄ com formação de carbocátions; oligomerização de alquenos adsorvidos; ciclização e desidrogenação de dienos e dessorção dos produtos aromáticos. Esta seqüência de etapas seria semelhante à desenvolvida por LUKYANOV et al. (1994), porém as etapas de desidrogenação ocorreriam pela transferência de hidrogênio mediante C₂H₄, com formação de C₂H₆.

Os dois ciclos catalíticos mencionados estariam acoplados pelas reações de oligomerização de C_2H_4 e pela desidrogenação seqüencial das espécies adsorvidas sobre os sítios ácidos mediante reações de transferência de H.

VI.1.3. Efeito das Variáveis de Processo sobre a Estabilidade do Catalisador de Mo/HZSM-5

De acordo com os dados da literatura (BAI et al., 2004), o principal modo de desativação é o bloqueio dos microporos do suporte zeolítico por deposição de coque. Estes depósitos reduzem o rendimento global de hidrocarbonetos, afetando em maior medida os hidrocarbonetos aromáticos e, dentro destes, o produto de maior tamanho molecular: o $C_{10}H_8$. O aumento de seletividade do C_2H_4 em detrimento do C_2H_6 não estaria diretamente relacionado ao teor de coque, mas sim indiretamente pela redução das reações de transferência de H que participam na produção de aromáticos ou pela rehidrogenação do C_2H_4 nos sítios metálicos.

O H_2 , co-alimentado com o CH_4 na carga ou gerado in situ pelas próprias reações de aromatização, atua como inibidor na formação de precursores de coque, ou na re-gaseificação do coque uma vez formado.

O coque restringe o acesso dos reagentes aos sítios ativos onde os seus próprios precursores são formados. No intervalo de tempo analisado não se observou um ponto de inflexão, com aceleração da taxa de desativação, por bloqueio em boca de poros. Porém, devido à curta duração dos experimentos, esta hipótese não poderia ser excluída com base nos dados aqui levantados.

Em síntese, a extensão da desativação do catalisador durante as reações de desidroaromatização de CH_4 está influenciada fundamentalmente pela concentração de H_2 no meio reacional e, em segundo lugar, pela temperatura de reação. O tempo espacial da carga possui um impacto indireto: a maior tempo espacial, a conversão de CH_4 , e a sua correspondente geração de H_2 , ocorre mais próxima à entrada do leito; neste caso, o avanço do coque acontece mais lentamente e taxa de desativação observada é menor.

VI.2. Perspectivas de Desenvolvimentos Futuros

Em face às perspectivas de desenvolvimento tecnológico do processo de aromatização de CH_4 , alguns aspectos do sistema catalítico merecem ser aprofundados, pois representariam ganhos significativos no rendimento de aromáticos por aumento da estabilidade do catalisador.

Entre eles dever-se-ia incluir a extensão do estudo cinético a sistemas $\text{CH}_4\text{--CO}_2$, já demonstrado eficaz na prevenção da desativação do catalisador por coque. Isto representa um grande desafio, pois é razoável supor que o CO_2 impacte não apenas na gasificação do coque, mas também participe ativamente do próprio mecanismo de desidroaromatização do CH_4 e produza modificações (oxidação) do sítio ativo metálico. O grau de carburação poderia ser acompanhado indiretamente mediante análises de quimissorção com CO sob diferentes condições experimentais.

Outra vertente, que considera a eliminação seletiva de sítios ácidos na superfície externa dos cristais da zeólita e da região próxima à entrada dos poros um caminho para a supressão do coque, é muito interessante do ponto de vista do estudo cinético da reação, pois permitiria atribuir a cada tipo de sítio ácido uma atividade e seletividade intrínseca dependendo da sua localização no cristal da zeólita. Estudos preliminares (DING et al., 2002; RODRIGUES e MONTEIRO, 2004) indicaram que os sítios ácidos externos apresentariam uma seletividade maior para o C_{10}H_8 em comparação com os sítios internos.

Um sistema experimental ideal estaria integrado por um reator de microbalança oscilante (TEOM; porém não mais disponível comercialmente), acoplado a um cromatógrafo em fase gasosa em linha com um espectrômetro de massas, para análise do efluente do reator nos primeiros instantes da reação. Esta montagem permitiria descrever com detalhe os primeiros instantes da reação, e facilitaria o fechamento do balanço de massa da reação por TPO em conjunto com a TG na microbalança. Excelentes resultados foram obtidos para outros sistemas reacionais semelhantes como, por exemplo, a

oligomerização de C_2H_4 (CHEN et al., 1996). Outra configuração de reator interessante seria acoplar axialmente leitos independentes, com pontos de amostragem intermediários para o efluente gasoso, de forma a estudar a distribuição do coque e de produtos simultaneamente.

Em relação à origem do $C_{10}H_8$, seria interessante executar uma série de experimentos co-alimentando C_6H_6 junto com o CH_4 . O C_6H_6 poderia ser introduzido de forma contínua ou por pulsos; neste último caso, um espectrômetro de massas capaz de quantificar o fragmento principal do $C_{10}H_8$ ($m/e = 128$) seria o instrumento apropriado.

A natureza química precisa e a distribuição espacial do coque no interior dos cristais do suporte ainda permanecem como um campo de pesquisa inexplorado, donde podem surgir novas modificações estruturais que aumentem a resistência do catalisador ao coqueamento. Técnicas que utilizam a dissolução do suporte com HF, seguido de extração com CH_2Cl_2 e análise por cromatografia gasosa da fração solúvel foram aplicadas com sucesso em sistemas similares (HENRIQUES et al., 1997).

Como reflexão final, o autor desta tese espera que a análise qualitativa dos dados experimentais expostos aqui tenha constituído o primeiro passo para o entendimento da interação entre as variáveis de processo e o desempenho do catalisador de Mo/HZSM-5. O sucesso de trabalhos futuros na determinação de modelos cinéticos estará baseado na integração do maior número possível de técnicas de caracterização e análise disponíveis, associada à correta configuração do reator para garantir a ausência de outros fenômenos a não ser da cinética intrínseca.

APÊNDICE I: Cálculos para Verificação das Resistências à Transferência de Massa e Energia.

Transferência Interparticular

Para o cálculo do Pe_p requer-se uma estimativa do coeficiente de dispersão axial do CH_4 em Ar (D_{ax,CH_4}) ao longo do leito de partículas finas de catalisador, que por sua vez depende do número de Reynolds (Re_p):

$$U = \frac{m_{cat}}{S_B \cdot \rho \cdot \tau} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4}}{\pi \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} \cdot 1,00 \cdot 10^4} = 8,79 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\text{AP-I.1})$$

$$Re_p = \frac{U \cdot \rho \cdot d_p}{\mu} = \frac{8,79 \cdot 10^{-2} \cdot 4,26 \cdot 10^{-1} \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}}{5,27 \cdot 10^{-5}} = 0,18 \quad (\text{AP-I.2})$$

Para números de Reynolds tão baixos, a dispersão axial ocorre por difusão molecular ($D_{\text{CH}_4\text{-Ar}}$, estimada pelo método de Chapman e Enskog) nos interstícios das partículas de catalisador (BERGER et al., 2002). Os valores de porosidade e tortuosidade do leito foram extraídos do artigo citado, pois se trata de um catalisador zeolítico com tamanho de partícula semelhante ao caso de interesse aqui.

$$D_{ax,\text{CH}_4} = \frac{\varepsilon_B}{\tau_B} D_{\text{CH}_4\text{-Ar}} = \frac{0,45}{1,8} \cdot 1,68 \cdot 10^{-4} = 4,20 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (\text{AP-I.3})$$

$$Pe_p = \frac{U \cdot d_p}{D_{ax,\text{CH}_4}} = \frac{8,79 \cdot 10^{-2} \cdot 2,50 \cdot 10^{-4}}{4,20 \cdot 10^{-5}} = 0,52 \quad (\text{AP-I.4})$$

Transferência na Interface Sólido – Gás

Utiliza-se a correlação do número de Sherwood (GIERMAN, 1988):

$$Sh = 4,4 \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (Re_P)^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (\text{AP-I.5})$$

Para aplicar este critério, é necessário conhecer a taxa de reação por unidade de volume de catalisador nas condições de teste (no caso, alimentação com CH₄ a 1010 K). Este valor foi estimado a partir dos experimentos realizados no menor tempo espacial:

$$R_{obs} \approx \rho_P \cdot \left. \mathcal{R}_{CH_4} \right|_{\tau=0,6 \frac{s \cdot mg}{\mu mol}} = 1246 \cdot 5,46 \cdot 10^{-5} = 6,80 \cdot 10^{-2} \frac{kmol}{m^3 \cdot s} \quad (\text{AP-I.6})$$

O cenário mais desfavorável ocorre para o mínimo coeficiente de transferência de massa e o máximo tamanho de partícula. O mínimo k_g é calculado para a menor vazão utilizada na série de experimentos (máximo tempo espacial):

$$Re_P = \frac{U \cdot \rho \cdot d_P}{\mu} = \frac{8,79 \cdot 10^{-2} \cdot 2,00 \cdot 10^{-1} \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}}{2,86 \cdot 10^{-5}} = 0,15 \quad (\text{AP-I.7})$$

O CH₄ deve difundir no filme externo às partículas de catalisador. Por simplificação, supõe-se que este filme contenha, além do CH₄, somente H₂ (que é o produto majoritário das reações de desidroaromatização). Pelo mesmo procedimento que antes, estima-se $D_{CH_4-H_2}$ nas condições de reação em $2,14 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$Sh = 4,4 \cdot (1 - 0,45) \cdot (0,18)^{0,5} \cdot \left(\frac{2,86 \cdot 10^{-5}}{2,00 \cdot 10^{-1} \cdot 2,14 \cdot 10^{-4}} \right)^{0,33} = 0,82$$

(AP-I.8)

$$k_g = \frac{Sh \cdot D_{CH_4-H_2}}{d_p} = \frac{0,82 \cdot 2,14 \cdot 10^{-4}}{4,25 \cdot 10^{-4}} = 0,41 \frac{m}{s}$$

(AP-I.9)

Substituindo-se os valores estimados na fórmula do critério, confirma-se que há uma folga considerável ainda no pior caso:

$$\frac{n \cdot R_{CH_4}}{k_g \cdot a_p \cdot C_{CH_4,b}} = \frac{2 \cdot 6,80 \cdot 10^{-2}}{0,36 \cdot 1,41 \cdot 10^4 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2}} = 0,0019 < 0,05$$

(AP-I.10)

Os gradientes de temperatura na interfase foram checados aplicando-se o seguinte critério (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2000):

$$\left(\frac{E_{ap}}{RT_b} \right) \left(\frac{\Delta H_r k_g C_{CH_4,b}}{hT_b} \right) \left(\frac{R_{CH_4}}{k_g \cdot a_p \cdot C_{CH_4,b}} \right) < 0,05$$

(AP-I.11)

O coeficiente de transferência de calor foi calculado pela seguinte correlação (LITTMAN et al., 1968):

$$h_g = \frac{U \cdot \rho \cdot c_p}{6 \cdot (1 - \varepsilon_B)} = \frac{8,79 \cdot 10^{-2} \cdot 2,00 \cdot 10^{-1} \cdot 4,51 \cdot 10^3}{6 \cdot (1 - 0,45)} = 2,40 \cdot 10^1 \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$$

(AP-I.12)

Experimentalmente, obteve-se uma energia de ativação aparente a partir dos dados experimentais a baixo tempo espacial, com $T_{ref} = 950 \text{ K}$:

$$\frac{E_{ap}}{R} = 13,4 \cdot T_{ref} = 13,4 \cdot 950 = 12,7 \cdot 10^3 \text{ K}$$

(AP-I.13)

O critério calculado é:

$$\left(\frac{12,7 \cdot 10^3}{1010} \right) \left(\frac{1,0 \cdot 10^8 \cdot 0,36 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2}}{2,40 \cdot 10^1 \cdot 1010} \right) \cdot 9,23 \cdot 10^{-5} = 0,021 < 0,05$$

(AP-I.14)

Logo, os critérios são satisfeitos e os gradientes de concentração e temperatura no filme poderão ser considerados desprezíveis.

APÊNDICE II: Dados Experimentais

Tabela II-1. Série variando-se temperatura e tempo espacial. Condições experimentais.

No.	MASSA [mg]	REAÇÃO				
		T [K]	P [Pa]	CH ₄ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	Ar [$\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ [$\text{mg}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$]
382	136,3	890	105000	1,61	0,00	0,62
349	136,2	890	105000	0,80	0,00	1,25
345	136,2	890	105000	0,40	0,00	2,50
360	136,2	890	105000	0,23	0,00	4,41
378	136,2	890	105000	0,10	0,00	10,02
350	136,2	910	105000	0,80	0,00	1,25
347	136,2	910	105000	0,40	0,00	2,50
359	136,2	910	105000	0,23	0,00	4,41
535	136,2	910	105000	0,10	0,00	10,02
351	136,1	930	105000	0,80	0,00	1,25
341	136,1	930	105000	0,40	0,00	2,50
348	136,1	930	105000	0,40	0,00	2,50
361	136,1	930	105000	0,23	0,00	4,41
534	136,2	930	105000	0,10	0,00	10,02
352	136,1	950	105000	0,80	0,00	1,25
342	136,1	950	105000	0,40	0,00	2,50
358	136,1	950	105000	0,23	0,00	4,41
533	136,1	950	105000	0,10	0,00	10,02
353	136,1	970	105000	0,80	0,00	1,25
343	136,1	970	105000	0,40	0,00	2,50
362	136,1	970	105000	0,23	0,00	4,41
532	136,1	970	105000	0,10	0,00	10,02
354	136,1	990	105000	0,80	0,00	1,25
344	136,1	990	105000	0,40	0,00	2,50
357	136,1	990	105000	0,23	0,00	4,41
531	136,1	990	105000	0,10	0,00	10,02
536	136,2	1010	105000	1,61	0,00	0,62
355	136,1	1010	105000	0,80	0,00	1,25

Tabela II-1. Série variando-se temperatura e tempo espacial. Condições experimentais (cont.)

346	136,1	1010	105000	0,40	0,00	2,50
356	136,1	1010	105000	0,23	0,00	4,41
371	136,1	1010	105000	0,10	0,00	10,02
372	136,1	1010	105000	0,10	0,00	10,02
373	136,1	1010	105000	0,10	0,00	10,02
369	136,2	1010	105000	0,10	0,00	10,02
370	136,1	1010	105000	0,10	0,00	10,07

Tabela II-2. Série variando-se temperatura e tempo espacial. Resultados experimentais.

No.	RELAÇÃO DE MOLES (SAÍDA)						
	H ₂ :CH ₄	Ar:CH ₄	C ₂ H ₄ :CH ₄	C ₂ H ₆ :CH ₄	C ₆ H ₆ :CH ₄	C ₇ H ₈ :CH ₄	C ₁₀ H ₈ :CH ₄
382	1,22E-02	0,00E+00	3,55E-04	1,94E-05	4,15E-04	2,15E-05	5,26E-05
349	1,62E-02	0,00E+00	3,95E-04	4,01E-05	6,15E-04	3,97E-05	9,80E-05
345	2,73E-02	0,00E+00	5,00E-04	1,48E-04	1,25E-03	8,48E-05	2,31E-04
360	3,54E-02	0,00E+00	4,09E-04	3,58E-04	1,66E-03	1,09E-04	1,85E-04
378	5,57E-02	0,00E+00	5,22E-04	5,32E-04	3,19E-03	1,83E-04	4,95E-04
350	2,19E-02	0,00E+00	5,56E-04	5,36E-05	9,73E-04	6,17E-05	1,51E-04
347	3,80E-02	0,00E+00	6,71E-04	2,02E-04	1,90E-03	1,25E-04	2,78E-04
359	4,92E-02	0,00E+00	5,13E-04	4,68E-04	2,55E-03	1,59E-04	2,88E-04
535	8,29E-02	0,00E+00	7,34E-04	7,00E-04	5,29E-03	2,95E-04	5,85E-04
351	3,02E-02	0,00E+00	7,33E-04	7,34E-05	1,42E-03	8,80E-05	2,06E-04
341	5,12E-02	0,00E+00	8,71E-04	2,66E-04	2,63E-03	1,71E-04	3,63E-04
348	5,22E-02	0,00E+00	8,52E-04	2,77E-04	2,86E-03	1,80E-04	4,10E-04
361	6,74E-02	0,00E+00	6,46E-04	5,43E-04	3,62E-03	2,31E-04	4,53E-04
534	1,10E-01	0,00E+00	8,00E-04	7,30E-04	7,36E-03	3,82E-04	8,62E-04
352	4,10E-02	0,00E+00	9,34E-04	1,06E-04	1,97E-03	1,24E-04	2,99E-04
342	7,38E-02	0,00E+00	1,14E-03	3,78E-04	4,34E-03	2,53E-04	7,98E-04
358	9,34E-02	0,00E+00	8,85E-04	6,27E-04	5,72E-03	3,29E-04	8,90E-04
533	1,38E-01	0,00E+00	8,68E-04	8,19E-04	9,67E-03	4,64E-04	1,17E-03
353	5,23E-02	0,00E+00	1,28E-03	1,40E-04	2,79E-03	1,63E-04	3,47E-04

Tabela II-2. Série variando-se temperatura e tempo espacial. Resultados experimentais (cont.)

343	9,88E-02	0,00E+00	1,43E-03	4,63E-04	6,05E-03	3,32E-04	7,64E-04
362	1,17E-01	0,00E+00	1,10E-03	8,77E-04	7,50E-03	3,98E-04	8,08E-04
532	1,75E-01	0,00E+00	1,22E-03	8,21E-04	1,27E-02	5,61E-04	1,33E-03
354	6,89E-02	0,00E+00	1,67E-03	1,98E-04	3,63E-03	2,22E-04	4,57E-04
344	1,34E-01	0,00E+00	1,75E-03	5,68E-04	8,32E-03	4,24E-04	1,08E-03
357	1,56E-01	0,00E+00	1,14E-03	9,32E-04	1,06E-02	5,22E-04	1,13E-03
531	2,16E-01	0,00E+00	1,26E-03	9,05E-04	1,59E-02	6,45E-04	1,78E-03
536	5,56E-02	0,00E+00	2,29E-03	6,14E-05	2,66E-03	1,33E-04	2,64E-04
355	1,02E-01	0,00E+00	2,33E-03	3,97E-04	6,11E-03	3,61E-04	6,15E-04
346	1,70E-01	0,00E+00	2,19E-03	6,73E-04	1,13E-02	5,62E-04	1,21E-03
356	1,97E-01	0,00E+00	1,57E-03	1,00E-03	1,38E-02	6,25E-04	1,42E-03
371	2,50E-01	0,00E+00	1,62E-03	7,23E-04	1,76E-02	6,44E-04	2,54E-03
372	2,51E-01	0,00E+00	1,62E-03	7,46E-04	1,76E-02	6,59E-04	2,65E-03
373	2,49E-01	0,00E+00	1,62E-03	7,80E-04	1,77E-02	6,62E-04	2,49E-03
369	2,46E-01	0,00E+00	1,51E-03	8,89E-04	1,71E-02	6,34E-04	2,61E-03
370	2,51E-01	0,00E+00	1,65E-03	7,35E-04	1,77E-02	6,50E-04	2,96E-03

Tabela II-3. Série variando-se relação H₂/CH₄. Condições experimentais.

No.	MASSA [mg]	REAÇÃO				
		T [K]	P [Pa]	CH ₄ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	H ₂ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ [$\text{mg}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$]
507	136,1	1010	105000	9,97E-02	0,00E+00	1,00E+01
508	136,6	1010	105000	9,44E-02	4,94E-03	1,01E+01
509	136,5	1010	105000	8,95E-02	9,89E-03	1,01E+01
528	136,4	1010	105000	8,46E-02	1,48E-02	1,01E+01
510	136,4	1010	105000	7,97E-02	1,98E-02	1,01E+01
511	136,2	1010	105000	7,48E-02	2,48E-02	1,00E+01
515	136,3	1010	105000	7,96E-01	0,00E+00	1,26E+00
513	136,5	1010	105000	7,56E-01	3,96E-02	1,26E+00
516	136,5	1010	105000	7,16E-01	7,91E-02	1,26E+00
529	136,6	1010	105000	6,76E-01	1,19E-01	1,26E+00
517	136,4	1010	105000	6,37E-01	1,58E-01	1,26E+00

Tabela II-3. Série variando-se relação H₂/CH₄. Condições experimentais (cont.)

517b	136,2	1010	105000	5,99E-01	1,98E-01	1,26E+00
522	136,3	890	105000	9,95E-02	0,00E+00	1,00E+01
523	136,7	890	105000	9,93E-02	0,00E+00	1,01E+01
525	136,3	890	105000	9,46E-02	4,95E-03	1,00E+01
526	136,3	890	105000	8,96E-02	9,90E-03	1,00E+01
527	136,4	890	105000	8,46E-02	1,48E-02	1,01E+01
526	136,6	890	105000	7,96E-02	1,98E-02	1,01E+01
524	136,1	890	105000	7,49E-02	2,48E-02	1,00E+01

Tabela II-4. Série variando-se relação H₂/CH₄. Resultados experimentais.

No.	RELAÇÃO DE MOLES (SAÍDA)						
	H ₂ :CH ₄	Ar:CH ₄	C ₂ H ₄ :CH ₄	C ₂ H ₆ :CH ₄	C ₆ H ₆ :CH ₄	C ₇ H ₈ :CH ₄	C ₁₀ H ₈ :CH ₄
507	7,50E-01	0,00E+00	3,56E-01	1,30E-01	1,27E+01	5,04E-01	6,38E+00
508	7,95E-01	0,00E+00	3,34E-01	1,30E-01	1,08E+01	4,07E-01	4,71E+00
509	8,62E-01	0,00E+00	3,35E-01	1,24E-01	9,37E+00	3,38E-01	4,27E+00
528	9,32E-01	0,00E+00	3,01E-01	1,21E-01	7,43E+00	2,54E-01	3,15E+00
510	9,71E-01	0,00E+00	2,50E-01	1,18E-01	4,72E+00	1,46E-01	1,72E+00
511	1,07E+00	0,00E+00	2,11E-01	1,08E-01	2,47E+00	7,11E-02	8,10E-01
515	3,09E-01	0,00E+00	4,79E-01	7,33E-02	4,17E+00	2,67E-01	1,27E+00
513	4,16E-01	0,00E+00	4,64E-01	9,23E-02	4,02E+00	2,30E-01	1,08E+00
516	5,72E-01	0,00E+00	4,00E-01	1,38E-01	4,04E+00	2,14E-01	8,15E-01
529	7,14E-01	0,00E+00	4,13E-01	1,21E-01	3,94E+00	1,73E-01	7,17E-01
517	8,34E-01	0,00E+00	2,94E-01	1,36E-01	2,53E+00	1,02E-01	2,48E-01
517b	9,83E-01	0,00E+00	2,31E-01	1,30E-01	1,45E+00	4,81E-02	9,11E-02
522	1,58E-01	0,00E+00	9,04E-02	9,38E-02	2,07E+00	1,26E-01	1,27E+00
523	1,58E-01	0,00E+00	1,05E-01	8,32E-02	1,98E+00	1,29E-01	1,17E+00
525	2,64E-01	0,00E+00	9,02E-02	1,10E-01	1,82E+00	9,47E-02	6,97E-01
526	3,48E-01	0,00E+00	6,17E-02	1,01E-01	9,85E-01	4,06E-02	2,47E-01
527	4,81E-01	0,00E+00	3,74E-02	8,15E-02	2,04E-01	5,62E-03	2,95E-02
526	6,63E-01	0,00E+00	2,08E-02	6,15E-02	2,00E-02	0,00E+00	0,00E+00
524	8,84E-01	0,00E+00	1,34E-02	4,62E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Tabela II-5. Série variando-se relação Ar/CH₄. Condições experimentais.

No.	MASSA [mg]	REAÇÃO				
		T [K]	P [Pa]	CH ₄ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	Ar [$\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ [$\text{mg}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$]
406	136,2	1010	105000	1,24E-02	8,74E-02	1,00E+01
405	136,2	1010	105000	2,48E-02	7,51E-02	1,00E+01
403	136,4	1010	105000	5,03E-02	4,93E-02	1,00E+01
404	136,1	1010	105000	7,46E-02	2,53E-02	1,00E+01
402	136,3	1010	105000	9,97E-02	0,00E+00	1,00E+01
412	136,5	1010	105000	2,46E-02	1,73E-01	5,05E+00
411	136,3	1010	105000	4,93E-02	1,49E-01	5,04E+00
407	136,7	1010	105000	9,94E-02	9,84E-02	5,05E+00
410	136,2	1010	105000	1,48E-01	5,04E-02	5,04E+00
408	136,2	1010	105000	1,99E-01	0,00E+00	5,04E+00
417	136,5	1010	105000	8,23E-02	5,78E-01	1,51E+00
416	136,3	1010	105000	1,64E-01	4,97E-01	1,51E+00
413	136,4	1010	105000	3,32E-01	3,29E-01	1,51E+00
415	136,6	1010	105000	4,92E-01	1,67E-01	1,52E+00
414	136,3	1010	105000	6,61E-01	0,00E+00	1,51E+00
422	136,4	890	105000	1,24E-02	8,68E-02	1,01E+01
421	136,7	890	105000	2,46E-02	7,43E-02	1,01E+01
418	136,2	890	105000	4,99E-02	4,94E-02	1,01E+01
420	136,8	890	105000	7,38E-02	2,51E-02	1,01E+01
419	136,6	890	105000	9,90E-02	0,00E+00	1,01E+01

Tabela II-6. Série variando-se relação Ar/CH₄. Resultados experimentais.

No.	RELAÇÃO DE MOLES (SAÍDA)						
	H ₂ :CH ₄	Ar:CH ₄	C ₂ H ₄ :CH ₄	C ₂ H ₆ :CH ₄	C ₆ H ₆ :CH ₄	C ₇ H ₈ :CH ₄	C ₁₀ H ₈ :CH ₄
406	4,51E-01	6,73E+00	1,70E-03	2,90E-04	2,33E-02	2,50E-04	5,47E-03
405	3,67E-01	3,18E+00	1,75E-03	3,75E-04	2,40E-02	4,02E-04	5,08E-03
403	3,04E-01	1,09E+00	1,43E-03	5,41E-04	1,91E-02	4,74E-04	3,69E-03
404	2,69E-01	4,25E-01	1,59E-03	6,41E-04	1,92E-02	5,47E-04	2,63E-03
402	2,45E-01	0,00E+00	1,52E-03	7,45E-04	1,76E-02	6,01E-04	2,54E-03
412	3,79E-01	6,86E+00	1,65E-03	3,74E-04	2,46E-02	2,65E-04	2,42E-03

Tabela II-6. Série variando-se relação Ar/CH₄. Resultados experimentais (cont.).

411	2,98E-01	2,96E+00	1,72E-03	4,84E-04	2,16E-02	3,89E-04	2,21E-03
407	2,45E-01	1,06E+00	1,83E-03	5,75E-04	1,81E-02	4,96E-04	1,90E-03
410	2,20E-01	4,10E-01	1,80E-03	6,75E-04	1,55E-02	5,31E-04	1,51E-03
408	1,99E-01	0,00E+00	1,70E-03	8,46E-04	1,41E-02	5,57E-04	1,41E-03
417	2,66E-01	6,14E+00	1,65E-03	2,74E-04	1,59E-02	2,16E-04	1,30E-03
416	2,04E-01	2,83E+00	1,53E-03	2,88E-04	1,38E-02	3,24E-04	1,70E-03
413	1,64E-01	1,05E+00	2,02E-03	4,28E-04	1,10E-02	3,87E-04	1,07E-03
415	1,42E-01	3,91E-01	1,74E-03	5,24E-04	8,91E-03	4,00E-04	8,98E-04
414	1,23E-01	0,00E+00	1,97E-03	6,14E-04	7,60E-03	3,87E-04	7,07E-04
422	9,74E-02	5,43E+00	3,05E-04	2,12E-04	4,54E-03	5,67E-05	1,72E-04
421	7,33E-02	2,65E+00	3,61E-04	2,64E-04	3,51E-03	7,39E-05	2,62E-04
418	6,10E-02	1,00E+00	3,81E-04	3,57E-04	3,43E-03	1,31E-04	2,40E-04
420	5,33E-02	3,72E-01	4,26E-04	4,93E-04	3,03E-03	1,43E-04	2,85E-04

BIBLIOGRAFIA

- AMARIGLIO, H., SAINT-JUST, J. e AMARIGLIO, A., 1995, "Homologation of methane under non-oxidative conditions", *Fuel Processing Technology*, v.42, n.2-3, pp.291-323.
- ARGAUGER, R.J., KENSINGTON, M.D. e LANDOLT, G., 1972, *US*, 3,702,886, "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same".
- BAERLOCHER, C., MEIER, W.M., OLSON, D. e MEIER, W.M., 2001, *Atlas of zeolite framework types*. 5th rev. ed. Amsterdam, Elsevier.
- BAI, J., LIU, S., XIE, S., XU, L. e LIN, L., 2004, "Comparison of 6Mo/MCM-22 and 6Mo/ZSM-5 in the MDA process", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v.82, n.2, pp.279-286.
- BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. e HALENDA, P.P., 1951, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *Journal of the American Chemical Society*, v.73, n.1, pp.373-380.
- BARTH, J.O., KORNAŦOWSKI, J. e LERCHER, J.A., 2002, "Synthesis of New MCM-36 Derivatives Pillared with Alumina or Magnesia-Alumina", *Journal of Materials Chemistry*, v.12, n.2, pp.369-373.
- BERGER, R.J., PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F. e MOULIJN, J.A., 2002, "Catalyst performance testing Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors", *Applied Catalysis A, General*, v.227, n.1-2, pp.321-333.
- BHAN, A., HSU, S.H., BLAU, G., CARUTHERS, J.M., VENKATASUBRAMANIAN, V. e DELGASS, W.N., 2005, "Microkinetic modeling of propane aromatization over HZSM-5", *Journal of Catalysis*, v.235, n.1, pp.35-51.
- BORRY, R.W., 2000, *Non-oxidative methane conversion on Mo/H-ZSM5 catalysts for use in a hydrogen-transport membrane reactor*. Ph.D. Thesis, University of California at Berkeley, CA, USA.
- BORRY, R.W. e IGLESIA, E., 1997, "Non-Oxidative Conversion of Methane with Continuous Hydrogen Removal". *Emerging Technologies for the Natural Gas Industry in the Spotlight*, Houston, TX, USA,
- BORRY, R.W., KIM, Y.H., HUFFSMITH, A., REIMER, J.A. e IGLESIA, E., 1999, "Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged

- H-ZSM5 Catalysts for Nonoxidative Methane Conversion", *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, n.28, pp.5787-5796.
- BORRY, R.W., LU, E.C., KIM, Y.H. e IGLESIA, E., 1998, "Non-oxidative catalytic conversion of methane with continuous hydrogen removal", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.119, pp.403-410.
- BRADFORD, M.C.J., TE, M., KONDURU, M. e FUENTES, D.X., 2004, "CH₄-C₂H₆-CO₂ conversion to aromatics over Mo/SiO₂/H-ZSM-5", *Applied Catalysis A, General*, v.266, n.1, pp.55-66.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. e TELLER, E., 1938, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, v.60, n.2, pp.309-319.
- BUCHANAN, J.S., 2000, "The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units", *Catalysis Today*, v.55, n.3, pp.207-212.
- BUZZI-FERRARIS, G., 1999, "Planning of experiments and kinetic analysis", *Catalysis Today*, v.52, n.2-3, pp.125-132.
- CAVALCANTE FILHO, V.D.O., 2007, *Estudo da Reação de Desidroaromatização não oxidativa do Metano em Reator de Leito Fixo Diferencial com catalisador Ru- Mo/HZSM-5*. M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.
- CHEN, D., GRØNVOLD, A., REBO, H.P., MOLJORD, K. e HOLMEN, A., 1996, "Catalyst deactivation studied by conventional and oscillating microbalance reactors", *Applied Catalysis A, General*, v.137, n.1, pp.1-8.
- CHEN, H., LIU, L., XU, L., SHEN, W., XU, Y. e BAO, X., 2004, "Catalytic Performance of Zeolite NU-87 with 10- and 12-Member Rings for Methane Dehydroaromatization", *Chinese Journal of Catalysis*, v.25, n.11, pp.845-846.
- CHEN, L.Y., LIN, L.W., XU, Z.S., LI, X.S. e ZHANG, T., 1995, "Dehydrooligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst", *Journal of Catalysis*, v.157, n.1, pp.190-200.
- CHENG, M., HU, G., TAN, D. e BAO, X., 2001, "On the formation of vertically oriented MCM-22 zeolite crystal films", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.50, n.1, pp.69-76.
- CHU, C.F. e NG, K.M., 1989, "Flow in packed tubes with a small tube to particle diameter ratio", *Aiche Journal*, v.35, n.1, pp.148-158.

- CHU, W. e QIU, F., 2003, "Remarkable Promotion of Benzene Formation in Methane Aromatization with Ethane Addition", *Topics in Catalysis*, v.22, n.1-2, pp.131-134.
- CORMA, A., FORNES, V., PERGHER, S.B., MAESEN, T.L.M. e BUGLASS, J.G., 1998, "Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts", *Nature*, v.396, n.6709, pp.353-356.
- DEAN, A.M., 1990, "Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis", *The Journal of Physical Chemistry*, v.94, n.4, pp.1432-1439.
- DEROUANE-ABD HAMID, S.B., ANDERSON, J.R., SCHMIDT, I., BOUCHY, C., JACOBSEN, C.J.H. e DEROUANE, E.G., 2000, "*Catalysis Today*", v.63, n.2-4, pp.461-469.
- DING, C., WANG, X., GUO, X. e ZHANG, S., 2007, "Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst", *Catalysis Communications*, v.9, n.4, pp.487-493.
- DING, W., LI, S., MEITZNER, G. e IGLESIA, E., 2001, "Methane Conversion to Aromatics on Mo/H-ZSM5: Structure of Molybdenum Species in Working Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, n.2, pp.506-513.
- DING, W., MEITZNER, G. e IGLESIA, E., 2002, "The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM-5", *Journal of Catalysis*, v.206, n.1, pp.14-22.
- FROMENT, G.F., 2001, "Modeling of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A, General*, v.212, n.1-2, pp.117-128.
- FUNG, S.C. e QUERINI, C.A., 1992, "A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: methanation of CO₂ in the presence of O₂", *Journal of Catalysis*, v.138, n.1, pp.240-254.
- GIERMAN, H., 1988, "Design of Laboratory Hydrotreating Reactors. Scaling Down of Trickle-flow Reactors", *Applied Catalysis*, v.43, n.277-286.
- GRABE, M., 2005, *Measurement Uncertainties in Science and Technology*. Berlin, Springer-Verlag.
- GUERET, C., DAROUX, M. e BILLAUD, F., 1997, "Methane pyrolysis: thermodynamics", *Chemical Engineering Science*, v.52, n.5, pp.815-827.

- GUISNET, M. e GNEP, N.S., 1996, "Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization", *Applied Catalysis A: General*, v.146, n.1, pp.33-64.
- HA, V.T.T., TIEP, L.V., MERIAUDEAU, P. e NACCACHE, C., 2002, "Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.181, n.1-2, pp.283-290.
- HARDING, R.H., PETERS, A.W. e NEE, J.R.D., 2001, "New developments in FCC catalyst technology", *Applied Catalysis A, General*, v.221, n.1-2, pp.389-396.
- HARGREAVES, J.S.J., JACKSON, S.D. e WEBB, G., 2006, *Isotopes in heterogeneous catalysis*. London, Imperial College Press.
- HE, Y.J., NIVARTHY, G.S., EDER, F., SESHAN, K. e LERCHER, J.A., 1998, "Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.25, n.1-3, pp.207-224.
- HENRIQUES, C.A., MONTEIRO, J.L.F., MAGNOUX, P. e GUISET, M., 1997, "Characterization of the Coke Formed During o-Xylene Isomerization over Mordenites at Various Temperatures", *Journal of Catalysis*, v.172, n.2, pp.436-445.
- HONDA, K., CHEN, X. e ZHANG, Z.G., 2004, "Identification of the coke accumulation and deactivation sites of Mo₂C/HZSM-5 catalyst in CH₄ dehydroaromatization", *Catalysis Communications*, v.5, n.10, pp.557-561.
- ILIUTA, M.C., ILIUTA, I., GRANDJEAN, B.P.A. e LARACHI, F., 2003a, "Combating Deactivation in Methane Non-Oxidative Dehydrocyclization via Hydrogen Feed Pulsing", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v.1, n.A33, pp.1-8.
- ILIUTA, M.C., GRANDJEAN, B.P.A. e LARACHI, F., 2003b, "Methane non-oxidative aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 at temperatures up to 973 K in a palladium-silver/stainless steel membrane reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.42, n.2, pp.323-330.
- ILIUTA, M.C., ILIUTA, I., GRANDJEAN, B.P.A. e LARACHI, F., 2003c, "Kinetics of methane nonoxidative aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.42, n.14, pp.3203-3209.
- ILIUTA, M.C., LARACHI, F., GRANDJEAN, B.P.A., ILIUTA, I. e SAYARI, A., 2002, "Methane nonoxidative aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 in a membrane catalytic reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, n.10, pp.2371-2378.

- KEIPERT, O.P., WOLF, D., SCHULZ, P. e BAERNS, M., 1995, "Kinetics of ethane aromatization over a gallium-doped H-ZSM-5 catalyst", *Applied Catalysis A: General*, v.131, n.2, pp.347-365.
- KENNEDY, G.J., LAWTON, S.L., FUNG, A.S., RUBIN, M.K. e STEURNAGEL, S., 1999, "Multinuclear MAS NMR studies of zeolites MCM-22 and MCM-49", *Catalysis Today*, v.49, n.4, pp.385-399.
- KIM, Y.H., BORRYIII, R.W. e IGLESIA, E., 2000, "Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.35-36, pp.495-509.
- KOJIMA, R., KIKUCHI, S., MA, H., BAI, J. e ICHIKAWA, M., 2006, "Promotion effects of Pt and Rh on catalytic performances of Mo/HZSM-5 and Mo/HMCM-22 in selective methane-to-benzene reaction", *Catalysis Letters*, v.110, n.1, pp.15-21.
- KOPINKE, F.D., ZIMMERMANN, G. e NOWAK, S., 1988, "On the mechanism of coke formation in steam cracking-conclusions from results obtained by tracer experiments", *Carbon*, v.26, n.2, pp.117-124.
- KRISHNA, R. e BAUR, R., 2003, "Modelling issues in zeolite based separation processes", *Separation and Purification Technology*, v.33, n.3, pp.213-254.
- LAATIKAINEN, M., VAHTERISTO, K., SAUKKONEN, S. e LINDSTROEM, M., 1996, "Kinetics of n-Butylbenzene Dehydrocyclization over Chromia-Alumina", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.35, n.7, pp.2103-2109.
- LACHEEN, H.S. e IGLESIA, E., 2005, "Isothermal activation of Mo₂O₅²⁺-ZSM-5 precursors during methane reactions: effects of reaction products on structural evolution and catalytic properties", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.7, n.3, pp.538-547.
- LARACHI, F., OUDGHIRI-HASSANI, H., ILIUTA, M.C., GRANDJEAN, B.P.A. e MCBREEN, P.H., 2002, "Ru-Mo/HZSM-5 catalyzed methane aromatization in membrane reactors", *Catalysis Letters*, v.84, n.3-4, pp.183-192.
- LAWTON, S.L., LEONOWICZ, M.E., PARTRIDGE, R.D., CHU, P. e RUBIN, M.K., 1998, "Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.23, n.1-2, pp.109-117.
- LI, W., MEITZNER, G.D., BORRY, I.I.I. e IGLESIA, E., 2000, "Raman and X-Ray Absorption Studies of Mo Species in Mo/H-ZSM5 Catalysts for Non-Oxidative CH₄ Reactions", *Journal of Catalysis*, v.191, n.2, pp.373-383.

- LITTMAN, H., BARILE, R.G. e PULSIFER, A.H., 1968, "Gas-Particle Heat Transfer Coefficients in Packed Beds at Low Reynolds Numbers", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.7, n.4, pp.554-561.
- LIU, B.S., JIANG, L., SUN, H. e AU, C.T., 2007, "XPS, XAES, and TG/DTA characterization of deposited carbon in methane dehydroaromatization over Ga μ Mo/ZSM-5 catalyst", *Applied Surface Science*, v.253, n.11, pp.5092-5100.
- LIU, H., SHEN, W., BAO, X. e XU, Y., 2005, "Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO_x associated and non-associated with Brønsted acid sites", *Applied Catalysis A: General*, v.295, n.1, pp.79-88.
- LIU, K., 1995, *Reaction and coking kinetics of n-heptane catalytic reforming*. Ph.D., The City University of New York, New York, NY, USA.
- LIU, S., DONG, Q., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 1997a, "Remarkable non-oxidative conversion of methane to naphthalene and benzene on Co and Fe modified Mo/HZSM-5 catalysts", *Chemical Communications*, v.1997, n.15, pp.1455-1456.
- LIU, S., DONG, Q., OHNISHI, R., WANG, L. e ICHIKAWA, M., 1998, "Unique promotion effect of CO and CO₂ on the catalytic stability for benzene and naphthalene production from methane on Mo/HZSM-5", *Chemical Communications*, v.11, n.1217-1218.
- LIU, S., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 2003, "Promotional role of water added to methane feed on catalytic performance in the methane dehydroaromatization reaction on Mo/HZSM-5 catalyst", *Journal of Catalysis*, v.220, n.1, pp.57-65.
- LIU, S., WANG, L., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 1999, "Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects", *Journal of Catalysis*, v.181, n.2, pp.175-188.
- LIU, W., XU, Y., WONG, S.T., WANG, L., QIU, J. e YANG, N., 1997b, "Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.120, n.1-3, pp.257-265.
- LIU, W. e XU, Y., 1999, "Methane Dehydrogenation and Aromatization over Mo/HZSM-5: In Situ FT-IR Characterization of Its Acidity and the Interaction between Mo Species and HZSM-5", *Journal of Catalysis*, v.185, n.2, pp.386-392.

- LIU, Z., LI, L. e IGLESIA, E., 2002a, "Catalytic Pyrolysis of Methane on Mo/H-ZSM5 with Continuous Hydrogen Removal by Permeation Through Dense Oxide Films", *Catalysis Letters*, v.82, n.3-4, pp.175-180.
- LIU, Z., NUTT, M.A. e IGLESIA, E., 2002b, "The Effects of CO₂, CO and H₂ Co-Reactants on Methane Reactions Catalyzed by Mo/H-ZSM-5", *Catalysis Letters*, v.81, n.3-4, pp.271-279.
- LU, Y., MA, D., XU, Z., TIAN, Z., BAO, X. e LIN, L., 2001, "A high coking-resistance catalyst for methane aromatization", *Chemical Communications*, pp.2048-2049.
- LUKYANOV, D.B., 1999, "Development of kinetic models for reactions of light hydrocarbons over ZSM-5 catalysts. Experimental studies and kinetic modeling of ethane transformation and deactivation of HZSM-5 catalyst", *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*, v.122, n.299-306.
- LUKYANOV, D.B., GNEP, N.S. e GUISET, M.R., 1994, "Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.33, n.2, pp.223-234.
- LUNSFORD, J.H., 1995, "The Catalytic Oxidative Coupling of Methane", *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.34, n.9, pp.970-980.
- MA, D., LI, L., SU, L., XU, Z., TIAN, Z., XU, Y., LIN, L. e BAO, X., 2002, "Remarkable Improvement on the methane Aromatization Reaction: A Highly Selective and Coking-Resistant Catalyst", *Journal of Physical Chemistry B*, v.106, pp.8524-8530.
- MA, D., SHU, Y., HAN, X., LIU, X., XU, Y. e BAO, X., 2001, "Mo/HMCM-22 Catalysts for Methane Dehydroaromatization: A Multinuclear MAS NMR Study", *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, n.9, pp.1786-1793.
- MA, D., SHU, Y., CHENG, M., XU, Y. e BAO, X., 2000, "On the Induction Period of Methane Aromatization over Mo-Based Catalysts", *Journal of Catalysis*, v.194, n.1, pp.105-114.
- MA, H., KOJIMA, R., KIKUCHI, S. e ICHIKAWA, M., 2005, "Marked catalytic performance of Mo/HZSM-5 catalysts for biogas-derived methane to benzene (MTB) reaction". *Symposium (71) Clean And Green Technologies For A Sustainable Environment - PACIFICHEM 2005*, Honolulu, HI, USA, 19/12/2005.
- MA, H., KOJIMA, R., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 2004, "Efficient regeneration of Mo/HZSM-5 catalyst by using air with NO in methane dehydro-aromatization reaction", *Applied Catalysis A, General*, v.275, n.1-2, pp.183-187.

- MA, H., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 2003, "Highly Stable Performance of Methane Dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 Catalyst with a Small Amount of H₂ Addition into Methane Feed", *Catalysis Letters*, v.89, n.1-2, pp.143-146.
- MARCILLY, C., 2003, *Catalyse acido-basique application au raffinage et á la p etrochimie*. Paris, France, Editions Technip.
- MATAR, S. e HATCH, L.F., 2001, *Chemistry of Petrochemical Processes*. Gulf Professional Publishing.
- MEARS, D.E., 1971, "The Role of Axial Dispersion in Trickle Flow Laboratory Reactors", *Chemical Engineering Science*, v.26, n.9, pp.1361-1366.
- M ERIAUDEAU, P., HA, V.T.T. e TIEP, L.V., 2000, "Methane aromatization over Mo/H-ZSM-5: on the reaction pathway", *Catalysis Letters*, v.64, n.1, pp.49-51.
- M ERIAUDEAU, P., TIEP, L.V., HA, V.T.T., NACCACHE, C. e SZABO, G., 1999, "Aromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalyst: on the possible reaction intermediates", *Journal of Molecular Catalysis.A, Chemical*, v.144, n.3, pp.469-471.
- MIH LYI, M.R. e BEYER, H.K., 2001, "Direct evidence for the incorporation of univalent indium into high-silica zeolite, H-ZSM-5, by thermal auto-reductive solid-state ion exchange", *Chemical Communications*, v.2001, n.21, pp.2242-2243.
- MILLINI, R., PEREGO, G., PARKER, J., BELLUSSI, G. e CARLUCCIO, L., 1995, "Layered structure of ERB-1 microporous borosilicate precursor and its intercalation properties towards polar molecules", *Microporous Materials*, v.4, n.2-3, pp.221-230.
- NAGAI, M., NISHIBAYASHI, T. e OMI, S., 2003, "Molybdenum carbides and carbonaceous carbons on Mo/Al-FSM16 for methane conversion", *Applied Catalysis A: General*, v.253, n.1, pp.101-112.
- OHNISHI, R., LIU, S., DONG, Q., WANG, L. e ICHIKAWA, M., 1999, "Catalytic Dehydrocondensation of Methane with CO and CO₂ toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5", *Journal of Catalysis*, v.182, n.1, pp.92-103.
- OSAWA, T., NAKANO, I. e TAKAYASU, O., 2003, "Dehydrogenation of Methane over Mo/ZSM-5. Effects of Additives in the Methane Stream", *Catalysis Letters*, v.86, n.1 - 3, pp.57-62.

- OVARI, L. e SOLYMOSI, F., 2004, "Determination of acidic centers on supported Mo₂C catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.207, n.1, pp.35-40.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J., BERGER, R.J., MUL, G., KAPTEIJN, F. e MOULLIJN, J.A., 2000, "The six-flow reactor technology A review on fast catalyst screening and kinetic studies", *Catalysis Today*, v.60, n.1-2, pp.93-109.
- PERGHER, S.B.C., FORNES, V. e CORMA, A., 2003, "Evaluation of the pore structure of MCM-22, MCM-36 and ITQ-2 materials using the n-decane catalytic test. ", *Química Nova*, v.26, n.6, pp.828-831.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W. e MALONEY, J.O., 1997, *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. New York, McGraw-Hill.
- RIVAL, O., GRANDJEAN, B.P.A., GUY, C., SAYARI, A. e LARACHI, F., 2001, "Oxygen-free methane aromatization in a catalytic membrane reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.40, n.10, pp.2212-2219.
- RODRIGUES, A.C.C. e MONTEIRO, J.L.F., 2004, "Dehydro-aromatization of methane under non-oxidative conditions over MoMCM-22: effect of surface aluminum removal", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.709-714.
- RODRIGUES, E., SOUZA, M., SOUZA, M., FERNANDES, L., NORONHA, F. e SILVA, V., 2003, "Desidrogenação e aromatização do metano sobre Mo/HZSM-5 e Mo/HZSM-11: efeito da razão SiO₂/Al₂O₃ e da estrutura do suporte". Rio de Janeiro, RJ, Brasil,
- SANTOS MARQUES, A.L., FONTES MONTEIRO, J.L. e PASTORE, H.O., 1999, "Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.32, n.1-2, pp.131-145.
- SATEK, L.C. e MCMAHON, P.E., 1994, "Metal Incorporation into Copper Aluminium Borates: Catalyst Structure and Catalytic Role in Dehydrogenation and Dehydrocyclization". In: *Catalysis of organic reactions*, v.53, *Chemical industries*, Marcel Dekker, pp.351-373.
- SCHUURMAN, Y. e MIRODATOS, C., 1997, "Uses of transient kinetics for methane activation studies", *Applied Catalysis A, General*, v.151, n.1, pp.305-331.
- SHU, J., ADNOT, A. e GRANDJEAN, B.P.A., 1999, "Bifunctional Behavior of Mo/HZSM-5 Catalysts in Methane Aromatization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.38, n.10, pp.3860-3867.

- SHU, Y., MA, D., BAO, X. e XU, Y., 2000, "Methane dehydro-aromatization over a Mo/phosphoric rare earth-containing penta-sil type zeolite in the absence of oxygen", *Catalysis Letters*, v.66, n.3, pp.161-167.
- SHU, Y., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 2002a, "Pressurized Dehydrocondensation of Methane toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 Catalyst: Optimization of Reaction Parameters and Promotion by CO₂ Addition", *Journal of Catalysis*, v.206, n.1, pp.134-142.
- SHU, Y., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 2002b, "Stable and Selective Dehydrocondensation of Methane Towards Benzene on Modified Mo/HMCM-22 Catalyst by the Dealumination Treatment", *Catalysis Letters*, v.81, n.1-2, pp.9-17.
- SHU, Y., XU, Y., WONG, S.T., WANG, L. e GUO, X., 1997, "Promotional Effect of Ru on the Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen over Mo/HZSM-5 Catalysts", *Journal of Catalysis*, v.170, n.1, pp.11-19.
- SILY, P.D., NORONHA, F.B. e PASSOS, F.B., 2006, "Methane Direct Conversion on Mo/ZSM-5 Catalysts Modified by Pd and Ru", *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.15, n.2, pp.82-86.
- SKUTIL, K. e TANIEWSKI, M., 2007, "Indirect methane aromatization via oxidative coupling, products separation and aromatization steps", *Fuel Processing Technology*, v.88, n.9, pp.877-882.
- SKUTIL, K. e TANIEWSKI, M., 2006, "Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling)", *Fuel Processing Technology*, v.87, n.6, pp.511-521.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C. e ABBOTT, M.M., 2005, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th ed. Boston, McGraw-Hill.
- SOLYMOSI, F., CSERENYI, J., SZÖKE, A., BANSAGI, T. e OSZKO, A., 1997, "Aromatization of Methane over Supported and Unsupported Mo-Based Catalysts", *Journal of Catalysis*, v.165, n.2, pp.150-161.
- SOLYMOSI, F., ERDÖHELYI, A. e SZÖKE, A., 1995, "Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxides. Formation of benzene from methane", *Catalysis Letters*, v.32, n.1 - 2, pp.43-53.
- SU, L., XU, Y. e BAO, X., 2002, "Study on Bifunctionality of Mo/HZSM-5 Catalysts for Methane Dehydro-Aromatization under Non-oxidative Condition", *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.11, pp.18-27.
- TALLON, J.L. e BUCKLEY, R.G., 1987, "Thermal decomposition of the zeolite catalyst ZSM-5", *The Journal of Physical Chemistry*, v.91, n.6, pp.1469-1475.

- TAN, P.L., AU, C.T. e LAI, S.Y., 2007, "Effects of acidification and basification of impregnating solution on the performance of Mo/HZSM-5 in methane aromatization", *Applied Catalysis A: General*, v.324, pp.36-41.
- TAN, P.L., WONG, K.W., AU, C.T. e LAI, S.Y., 2003, "Effects of Co-fed O₂ and CO₂ on the deactivation of Mo/HZSM-5 for methane aromatization", *Applied Catalysis A: General*, v.253, n.1, pp.305-316.
- TESSONNIER, J.P., LOUIS, B., WALSPURGER, S., SOMMER, J., LEDOUX, M.J. e PHAM-HUU, C., 2006, "Quantitative Measurement of the Brönsted Acid Sites in Solid Acids: Toward a Single-Site Design of Mo-Modified ZSM-5 Zeolite", *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.21, pp.10390-10395.
- WANG, D., LUNSFORD, J.H. e ROSYNEK, M.P., 1997a, "Characterization of a Mo/ZSM-5 Catalyst for the Conversion of Methane to Benzene", *Journal of Catalysis*, v.169, n.1, pp.347-358.
- WANG, D.Y., KAN, Q.B., XU, N., WU, P. e WU, T.H., 2004, "Study on methane aromatization over MoO₃/HMCM-49 catalyst", *Catalysis Today*, v.93-95, pp.75-80.
- WANG, H., SU, L., ZHUANG, J., TAN, D., XU, Y. e BAO, X., 2003, "Post-steam-treatment of Mo/HZSM-5 Catalysts: An Alternative and Effective Approach for Enhancing Their Catalytic Performances of Methane Dehydroaromatization", *Journal of Physical Chemistry B*, v.107, n.47, pp.12964-12972.
- WANG, L.S., TAO, L.X., XIE, M.S., XU, G.F., HUANG, J.S. e XU, Y.D., 1993, "Dehydrogenation and Aromatization of Methane Under Non-oxidizing Conditions", *Catalysis Letters*, v.21, n.1-2, pp.35-41.
- WANG, L., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 1999, "Novel rhenium-based catalysts for dehydrocondensation of methane with CO/CO₂ towards ethylene and benzene", *Catalysis Letters*, v.62, n.1, pp.29-33.
- WANG, L., OHNISHI, R. e ICHIKAWA, M., 2000, "Selective Dehydroaromatization of Methane toward Benzene on Re/HZSM-5 Catalysts and Effects of CO/CO₂ Addition", *Journal of Catalysis*, v.190, n.2, pp.276-283.
- WANG, L., XU, Y., WONG, S.T., CUI, W. e GUO, X., 1997b, "Activity and stability enhancement of Mo/HZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C₂ hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions", *Applied Catalysis A: General*, v.152, n.2, pp.173-182.
- WECKHUYSEN, B.M., WANG, D., ROSYNEK, M.P. e LUNSFORD, J.H., 1998a, "Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal Ion

- ZSM-5 Zeolites: I. Catalytic Characterization", *Journal of Catalysis*, v.175, n.2, pp.338-346.
- WECKHUYSEN, B.M., WANG, D., ROSYNEK, M.P. e LUNSFORD, J.H., 1998b, "Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites: II. Catalyst Characterization by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, v.175, n.2, pp.347-351.
- WITTCOFF, H., REUBEN, B.G. e PLOTKIN, J.S., 2004, *Industrial organic chemicals*. 2nd ed. Hoboken, Wiley-Interscience.
- WONG, S.T., XU, Y., LIU, W., WANG, L. e GUO, X., 1996, "Methane activation without using oxidants over supported Mo catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v.136, n.1, pp.7-17.
- WU, J., ZHANG, H., QIN, S. e HU, C., 2007, "La-promoted $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalysts for the oxidative conversion of methane simultaneously to ethylene and carbon monoxide", *Applied Catalysis A, General*, v.323, pp.126-134.
- XAVIER, E.E., 2004, *Termeletricidade no Brasil - Proposta Metodológica para Inventário das Emissões Aéreas e sua Aplicação para o Caso do CO_2* . Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- XIONG, Z.T., CHEN, L.L., ZHANG, H.B., ZENG, J.L. e LIN, G.D., 2001a, "Study of W/HZSM-5-Based Catalysts for Dehydro-aromatization of CH_4 in Absence of O_2 . I. Performance of Catalysts", *Catalysis Letters*, v.74, n.3-4, pp.227-232.
- XIONG, Z.T., ZHANG, H.B., LIN, G.D. e ZENG, J.L., 2001b, "Study of W/HZSM-5-Based Catalysts for Dehydro-aromatization of CH_4 in Absence of O_2 . II. Action of Promoters Zn and Li", *Catalysis Letters*, v.74, n.3-4, pp.233-239.
- XU, Y., BAO, X. e LIN, L., 2003, "Direct conversion of methane under non-oxidative conditions", *Journal of Catalysis*, v.216, n.1-2, pp.386-395.
- XU, Y., SHU, Y., LIU, S., HUANG, J. e GUO, X., 1995, "Interaction between ammonium heptamolybdate and $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ zeolite: the location of Mo species and the acidity of Mo/HZSM-5", *Catalysis Letters*, v.35, n.3, pp.233-243.
- ZENG, J.-L., XIONG, Z.-T., ZHANG, H.-B., LIN, G.-D. e TSAI, K.R., 1998, "Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5-based catalysts", *Catalysis Letters*, v.53, n.1-2, pp.119-124.
- ZHANG, C.L., LI, S., YUAN, Y., ZHANG, W.X., WU, T.H. e LIN, L.W., 1998, "Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based

catalysts supported on different types of zeolites", *Catalysis Letters*, v.56, n.4, pp.207-213.

ZHENG, H., MA, D., LIU, X., ZHANG, W., HAN, X., XU, Y. e BAO, X., 2006, "Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5: A study of catalytic process", *Catalysis Letters*, v.111, n.1, pp.111-114.

ZHENG, X., 2006, *A Computational Investigation of Hydrocarbon Cracking: Gas Phase and Heterogeneous Catalytic Reactions on Zeolites*. Ph.D. Thesis, University of Arizona, Tucson, AZ, USA.

ZONES, S.I., SON-JONG HWANG e DAVIS, M.E., 2001, "Studies of the Synthesis of SSZ-25 Zeolite in a Mixed-Template System", *Chemistry European Journal*, v.7, n.9, pp.1990-2001.