

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

**OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANO A COMPOSTOS OXIGENADOS (HCHO E
CH₃OH) SOBRE CATALISADORES ÓXIDOS MoO_x/MgO-SiO₂ E VO_x/MgO-SiO₂**

Géssie Maria Silva de Andrade

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

(Orientador)

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química**

Campinas – SP

2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	An240
V	EX
TOMBO BC/	54709
PROC.	124703
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/07/03
Nº CPD	

BIBID. 296185

CM00186320-5

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

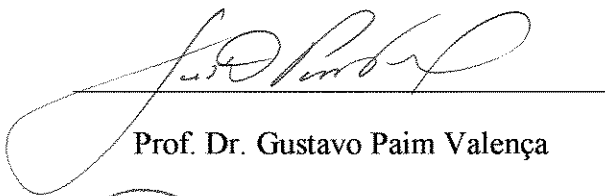
An240

Andrade, Géssie Maria Silva de
Oxidação parcial de metano a compostos oxigenados
(HCHO e CH₃OH) sobre catalisadores óxidos
MoO_x/MgO-SiO₂ e VO_x/MgO-SiO₂ / Géssie Maria Silva
de Andrade. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

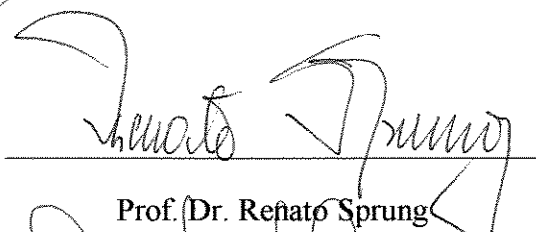
Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Metano. 2. Catalisadores. 3. Gás natural. 4.
Molibdênio. 5. Vanádio. 6. Oxidação. 7. Formaldeído.
8. Metanol. I. Valença, Gustavo Paim. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Géssie Maria Silva de Andrade e aprovada em 10 de abril de 2003 pela banca examinadora pelos doutores:



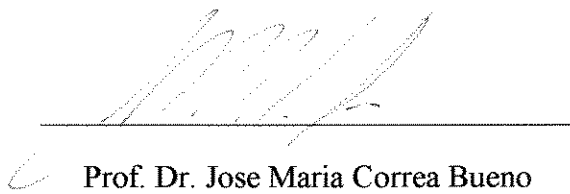
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



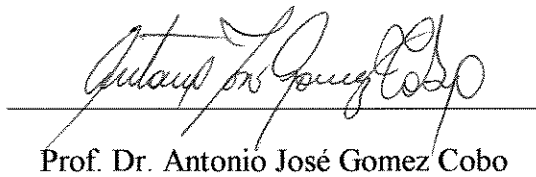
Prof. Dr. Renato Sprung



Prof.^a Dra. S lvia Azucena Nebra de Perez

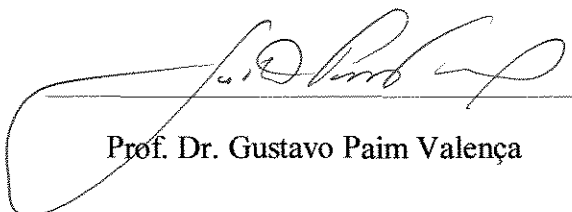


Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Este exemplar corresponde à versão final da Tede de Doutorado em Engenharia Química defendida por Géssie Maria Silva de Andrade e aprovada pela Comissão Julgadora em 10/04/03.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

AGRADECIMENTOS

Escrever este item é para mim tão importante quanto qualquer outro capítulo presente neste trabalho, pois é aqui que expresso os meus sinceros agradecimentos as pessoas que participaram da concepção e concretização deste meu sonho. E portanto, o meu “muito obrigada”, de coração:

- Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pela concepção deste projeto, por todo direcionamento e incontáveis esclarecimentos, enfim, toda paciência em ler tantas vezes esse trabalho, além, é claro, por sua amizade nesses cinco anos de convívio;
- Aos meus amigos do LEPAC: João, Juan, Adriana, Chimenta, Rose “*in memorie*”, José, Antenor e aos Emersons: Martim, Sarmento e Pires (nunca vi tanto Emersons juntos!). Com vocês eu aprendi tantas coisas maravilhosas, as quais levarei comigo por toda minha vida....Desde papos técnicos até piadas hilariantes, sempre embaladas por músicas que tocam ao coração, por tudo um forte abraço;
- Ao Sr. Alexandre Pinto (Técnico em Eletricidade da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP), por toda assistência prestada ao sistema reacional utilizado;
- A Sandra Villanueva, por sua amizade e disponibilidade em colaborar sempre durante o desenvolvimento deste trabalho;
- A você Gi, por toda incondicional amizade que sempre esteve presente fosse nas noites de reações no laboratório, fosse nas palavras de incentivos, enfim, por todos os momentos comungados no decorrer dessa etapa que se conclui agora. Jamais esquecerei a sua torcida, obrigada;
- Ao Prof. Dr. Renato Sprung (FEQ-UNICAMP), por seus esclarecimentos e sugestões sobre as técnicas de caracterização de sólidos;
- Aos Prof. Dr. Geraldo Narciso (UFPA) e Prof. Msc. Antônio Cláudio (UFPA), pelo incentivo que sempre demonstraram a minha pessoa, incluindo a minha “escolha” pela UNICAMP;
- Aos meus amigos de longas datas Cris e Lênio, por toda força e torcida, valeu.

Dedico este trabalho, primeiramente, a DEUS, por ter me concedido sabedoria e capacidade na execução desta etapa tão desejada, e a minha família, em especial a minha mãe, em retribuição ao carinho, apoio e constante incentivo, o que foi fundamental para sua conclusão.

*“Ando devagar porque já tive pressa
e levo esse sorriso, porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, eu
nada sei....
Conhecer as manhas e as manhãs,
o sabor das massas e das maçãs,
é preciso o amor pra poder pulsar,
é preciso paz pra poder sorrir,
é preciso a chuva para florir.
Penso que cumprir a vida seja simplesmente
compreender a marcha, e ir tocando em frente
como um velho boiadeiro levando a boiada,
eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou,
de estrada eu sou...
Todo mundo ama um dia todo mundo chora,
Um dia a gente chega, no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história,
e cada ser em si, carrega o dom de ser capaz, e
ser feliz”.*

Almir Sater e Renato Teixeira.

RESUMO

A utilização cada vez maior do gás natural como combustível deve-se ao aumento da demanda de energia nos países em crescimento acompanhado da disponibilidade crescente das reservas de gás em relação às de petróleo, o que pode torná-lo uma fonte de energia de grande importância neste século XXI. O metano é o componente presente em maior quantidade no gás natural, constituindo mais de 90% da fração dos hidrocarbonetos. Um dos processos mais utilizados para funcionalização das moléculas de hidrocarbonetos, tais como o metano, é a oxidação parcial. Desta forma, no presente estudo foi realizada a oxidação parcial do metano a compostos oxigenados (HCHO e CH₃OH) a pressão atmosférica utilizando catalisadores de óxidos redutíveis de MoO_x/MgO-SiO₂ e VO_x/MgO-SiO₂ com a finalidade de investigar a influência da introdução de MgO no suporte dos catalisadores e da concentração superficial de Mo⁺ⁿ e V⁺ⁿ na atividade e seletividade destes catalisadores, assim como o efeito da razão CH₄:O₂ na cinética desta reação. Os óxidos mistos de MgO-SiO₂ foram preparados em razões atômicas preestabelecidas (Mg:Si = 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:3, 1:2 e 0:1), secos e calcinados a 400 K por 12 horas e 1050 K por 5 horas, respectivamente. O método para a introdução da fase ativa Mo ou V nos suportes foi a impregnação incipiente, obedecendo-se seis diferentes percentagens em peso de Mo⁺⁶ ou V⁺⁵ nos sólidos finais: 0,1%, 1,67%, 2,2 %, 3,25%, 4,82%, 6,4%, os quais foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de N₂ e adsorção seletiva de O₂. Os principais produtos observados para a reação em estudo foram HCHO, CO, CO₂, sendo que HCHO e CH₃OH (produtos de oxidação parcial) foram favorecidos por altas razões molares de CH₄:O₂. A formação de CH₃OH foi observada em teores moderados de óxidos metálicos (0:1[Mg:Si]/0,1%Mo e 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo), os quais apresentaram consideráveis seletividades para esse produto (32% e 18%, respectivamente). Os resultados obtidos para as constantes de velocidade demonstraram que para baixas conversões, a seletividade para HCHO se aproxima de 100%, enquanto a seletividade para CO₂ se manteve em valores baixos, próximos de zero, mostrando que em condições diferenciais (conversão de CH₄ < 10%) a velocidade de formação de HCHO é maior que a velocidade de formação de CO₂.

ABSTRACT

Methane is the major component of natural gas, often present as more than 90% of the gas. Currently it is primarily used as a fuel. In the chemical industry it is used in the production of synthesis gas, hydrogen, and in the manufacture of the halogen derivatives of methane, acetylene, hydrogen cyanide, technical carbon, and many other products. The direct conversion of methane to formaldehyde and methanol in a single catalytic step in sufficiently high yield would give rise to new opportunities in the conversion of natural gas to other useful fuels and chemicals. Both the homogeneous and heterogeneous processes have been studied under various conditions although progress toward obtaining a yield that would make such a process industrially viable has been very slow. The majority of these studies have involved metal oxide catalysts. In this work, the selective oxidation of methane to oxygenated compounds (HCHO e CH₃OH) at atmospheric pressure was studied on MoO_x/MgO-SiO₂ and VO_x/MgO-SiO₂. The mixed oxides of magnesia and silica were prepared in different atom ratios (Mg:Si = 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:3, 1:2 or 0:1), dried at 400 K for 12 h and calcined at 1050 K for 5 h. The active phase, Mo (H₂₄Mo₇N₆O₂₄) or V (H₄NO₃V), was added to the supports by the incipient wetness method. The percentages of Mo or V added to the mixed oxides were 0,1%, 1,67%, 2,2%, 3,25%, 4,82% or 6,4%. The solids were characterized by X-ray diffraction, BET surface area and oxygen chemisorption. The objective of the present work was to study the influence of the introduction of MgO in the supports, of the amount of Mo and V on the surface of the supports and of the CH₄:O₂ molar ratios. Both supported Mo and V oxides were active in the conversion of methane to C₁-oxygenates and CO_x. The main products of the oxidation reaction were HCHO, CO and CO₂. The partial oxidation products (HCHO, CH₃OH) were favored by high CH₄:O₂ molar ratios and formaldehyde was the first oxidation product, which was further oxidized to CO. The vanadium oxide catalysts were more active than the molybdenum oxide catalysts in conversion of methane. However, the higher reaction rate also resulted in a further oxidation of HCHO to CO.

SUMÁRIO

	Pg.
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivos	05
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	05
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	05
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
2.1 Gás natural	06
2.2 Transformação do metano	09
2.2.1 <i>Métodos indiretos para a utilização do metano</i>	09
2.2.1.1 <i>Produção do gás de síntese</i>	09
2.2.1.2 <i>Síntese de Fischer-Tropsch (FTS)</i>	11
2.2.1.3 <i>Síntese de metanol e álcoois superiores</i>	12
2.2.1.4 <i>Conversão de metanol à gasolina (MTG)</i>	13
2.2.2 <i>Métodos diretos para a utilização do metano</i>	13
2.2.2.1 <i>Acoplamento oxidativo</i>	14
2.2.2.2 <i>Síntese de metanol e formaldeído</i>	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Descrição do planejamento experimental utilizado	25
3.2 Preparação dos catalisadores	28
3.2.1 <i>Preparação dos suportes</i>	28
3.2.2 <i>Adição da fase ativa</i>	29
3.3 Caracterização dos catalisadores	30
3.3.1 <i>Difração de raios-X</i>	30
3.3.2 <i>Adsorção de nitrogênio</i>	30
3.3.3 <i>Adsorção seletiva de oxigênio</i>	31
3.4 Testes catalíticos	34
3.4.1 <i>Instalação experimental</i>	34
3.4.2 <i>Pré-tratamento dos catalisadores</i>	34
3.4.3 <i>Reação de oxidação parcial do metano</i>	35
3.4.4 <i>Cromatógrafo</i>	35

3.5	Metodologia de cálculo das respostas	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Caracterização dos catalisadores	39
4.1.1	Difração de raios-X	39
4.1.2	Adsorção de N_2	42
4.1.3	Adsorção seletiva de O_2	45
4.2	Reação de oxidação parcial de metano	63
4.2.1	Testes preliminares	63
4.2.1.1	Ensaio em branco	63
4.2.2	Testes catalíticos	63
4.2.2.1	Temperatura de reação	63
4.2.2.2	Pressão de reação	63
4.2.2.3	Efeito da difusão externa	64
4.2.2.4	Reações consideradas	65
4.3	Seletividade dos catalisadores de Mo	68
4.4	Seletividade dos catalisadores de V	75
4.5	Cálculos cinéticos	81
4.5.1	Mecanismo de reação	81
4.6	Taxas de reação dos catalisadores de Mo	95
4.7	Taxas de reação dos catalisadores de V	100
4.8	Energia de ativação dos catalisadores de Mo	104
4.9	Energia de ativação dos catalisadores de V	115
4.10	Determinação das energias de ativação real.....	128
5	CONCLUSÃO	137
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	140
	APÊNDICE	148

LISTA DE FIGURAS

	pg.
Figura 3.1. Esquema da instalação experimental.	34
Figura 4.1. Comparação das estruturas dos catalisadores de molibdênio suportados em sílica através de difração de raios-X.	49
Figura 4.2. Comparação da estrutura do catalisador de molibdênio suportado 1:3 (Mg:Si) com a estrutura do suporte através de difração de raios-X.	40
Figura 4.3. Comparação das estruturas dos catalisadores de vanádio suportado em sílica através de difração de raios-X.	41
Figura 4.4. Comparação da estrutura do catalisador de vanádio suportado 1:2 (Mg:Si) com a estrutura do suporte através de difração de raios-X.	41
Figura 4.5. Variação da área BET para os suportes (Mg:Si).	43
Figura 4.6. Variação do volume de poros para os suportes (Mg:Si).	44
Figura 4.7. Variação do diâmetro médio de poros para os suportes (Mg:Si).	44
Figura 4.8. Comportamento geral da razão O/Mo dos catalisadores MoO _x /MgO-SiO ₂	53
Figura 4.9. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (A)0:1[Mg:Si]/6,4%Mo; (B)0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C)0:1[Mg:Si]/0,1%Mo.	54
Figura 4.10. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (L)1:0[Mg:Si]/0,1%Mo; (M)1:0[Mg:Si]/3,25%Mo; (N) 1:0[Mg:Si]/6,4%Mo.	54
Figura 4.11. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (D) 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo e (I) 3:1[Mg:Si]/1,675%Mo	55
Figura 4.12. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (E) 1:2[Mg:Si]/0,1%Mo e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%Mo.	56

Figura 4.13.	Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (I) 3:1[Mg:Si]/1,675%Mo e (J) 3:1[Mg:Si]/4,825%Mo.	57
Figura 4.14.	Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (G) 1:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (H) 2:1[Mg:Si]/2,2%Mo; (D) 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo.	58
Figura 4.15.	Comportamento da razão O ₂ /V ₂ O ₅ dos catalisadores de VO _x /MgO-SiO ₂	61
Figura 4.16.	Comportamento da razão O ₂ /V ₂ O ₅ dos catalisadores de VO _x /MgO-SiO ₂ com a variação de volume de O ₂ quimissorvido.	62
Figura 4.17.	Influência da temperatura de reação na conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH ₄ :O ₂ = 11).	68
Figura 4.18.	Influência da temperatura de reação na conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH ₄ :O ₂ = 9).	69
Figura 4.19.	Influência da temperatura de reação na conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH ₄ :O ₂ = 7).	69
Figura 4.20.	Seletividade para HCHO (◇); CH ₃ OH (□); CO (Δ); CO ₂ (O) vs conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH ₄ :O ₂ = 11).	71
Figura 4.21.	Seletividade para HCHO (◇); CH ₃ OH (□); CO (Δ); CO ₂ (O) vs conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH ₄ :O ₂ = 9).	72

Figura 4.22. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH ₃ OH ($\square$); CO (Δ); CO ₂ (O) vs conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH ₄ :O ₂ = 7).	74
Figura 4.23. Influência da temperatura de reação na conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; (CH ₄ :O ₂ = 11).	75
Figura 4.24. Influência da temperatura de reação na conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; (CH ₄ :O ₂ = 9).	76
Figura 4.25. Influência da temperatura de reação na conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; (CH ₄ :O ₂ = 7).	76
Figura 4.26. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH ₃ OH ($\square$); CO (Δ); CO ₂ (O) vs conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; (CH ₄ :O ₂ = 11).	78
Figura 4.27. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH ₃ OH ($\square$); CO (Δ); CO ₂ (O) vs conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; (CH ₄ :O ₂ = 9).	79
Figura 4.28. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH ₃ OH ($\square$); CO (Δ); CO ₂ (O) vs conversão de O ₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; (CH ₄ :O ₂ = 7).	80
Figura 4.29. Constantes de velocidade ($k_1 + k_3 + k_4$) para os catalisadores de molibdênio baseadas na equação (79).	83
Figura 4.30. Constantes de velocidade ($k_1 + k_3 + k_4$) para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (79).	84

Figura 4.31.	Constantes de velocidade $k_1 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de molibdênio baseadas na equação (83).	86
Figura 4.32.	Constantes de velocidade $k_1 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (83).	87
Figura 4.33.	Constante de velocidade $k_2 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de molidênio baseadas na equação (92).	90
Figura 4.34.	Constante de velocidade $k_2 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (92).	90
Figura 4.35 .	Constante de velocidade $k_2 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (92).	91
Figura 4.36.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1Mg:Si)/0.1%Mo]. $Y = -23542,7 x + 24,74$, $R^2 = 0,98$	105
Figura 4.37.	Energia de ativação do catalisador de molibidênio suportado[(0:1Mg:Si)/3.25%Mo]. $Y = -31586 x + 35,84$, $R^2 = 0,86$	105
Figura 4.38.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1Mg:Si)/6.4%Mo]. $Y = -23747 x + 23,52$, $R^2 = 0,92$	106
Figura 4.39.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (1:3Mg:Si)/1.675%Mo]. $Y = -12312x + 12,723$, $R^2 = 1$	106
Figura 4.40.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/0.1%Mo]. $Y = -28676,13x + 31,0$, $R^2 = 0,96$	108
Figura 4.41.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado 0:1Mg:Si)/3.25%Mo]. $Y = -45767,95x + 51,88$, $R^2 = 0,97$	108
Figura 4.42.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/6.4%Mo]. $Y = -11974,60x + 10,11$, $R^2 = 0,87$	109
Figura 4.43.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(1:3Mg:Si)/1.675%Mo]. $Y = -39620x + 45,38$, $R^2 = 0,99$	109

Figura 4.44.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/0.1%Mo]. $Y = -20918,92x + 23,31$, $R^2 = 0,88$	111
Figura 4.45.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1Mg:Si)/3.25%Mo]. $Y = -17178,79x + 18,38$, $R^2 = 0,82$	111
Figura 4.46.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/6.4%Mo]. $Y = -23070x + 23,842$, $R^2 = 1$	112
Figura 4.47.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (1:3Mg:Si)/1.675%Mo]. $Y = -11792,67x + 13,12$, $R^2 = 0,99$	112
Figura 4.48.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0.1%V). $Y = -14644x + 14,31$, $R^2 = 0,99$	117
Figura 4.49.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3.25%V). $Y = -20091x + 20,91$, $R^2 = 0,99$	117
Figura 4.50.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -5228,8x + 2,02$, $R^2 = 0,99$	118
Figura 4.51.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -12259x + 10,295$, $R^2 = 0,99$	118
Figura 4.52.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0.1%V). $Y = -53485x + 62,96$, $R^2 = 0,85$	120
Figura 4.53.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3.25%V). $Y = -10254x + 9,34$, $R^2 = 0,91$	120
Figura 4.54.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -40443x + 44,44$, $R^2 = 0,98$	121
Figura 4.55.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -21168x + 22,15$, $R^2 = 0,99$	121
Figura 4.56.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0.1%V). $Y = -9715,5x + 9,92$, $R^2 = 0,99$	123

Figura 4.57.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3.25%V). $Y = -14078x + 14,32$, $R^2 = 0,89$	123
Figura 4.58.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -18330x + 18,79$, $R^2 = 0,99$	124
Figura 4.59.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -12606x + 11,206$, $R^2 = 0,98$	124
Figura 4.60.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo). $Y = -17395x + 15,786$, $R^2 = 0,6552$	128
Figura 4.61.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo). $Y = -32291x + 34,528$, $R^2 = 0,9659$	129
Figura 4.62.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1[Mg:Si]/6,4%Mo). $Y = -163551x + 15,926$, $R^2 = 0,9172$	129
Figura 4.63.	Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (1:3[Mg:Si]/1,6%Mo). $Y = -37636x + 40,653$, $R^2 = 0,9913$	130
Figura 4.64.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0,1%V). $Y = -66648x + 79,04$, $R^2 = 0,9525$	130
Figura 4.65.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%V). $Y = -11405x + 11,128$, $R^2 = 1$	131
Figura 4.66.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%V). $Y = -28488x + 38,053$, $R^2 = 0,9966$	131
Figura 4.67.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%V). $Y = -35040x + 37,762$, $R^2 = 0,9982$	132
Figura 4.68.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6,4%V). $Y = -38856x + 43,671$, $R^2 = 0,9785$	132
Figura 4.69.	Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6,4%V). $Y = -27986x + 30,728$, $R^2 = 0,9002$	133

LISTA DE TABELAS

	Pg.
Tabela 3.1. Planejamento de mistura para a preparação dos catalisadores.	27
Tabela 3.2. Programa utilizado na adsorção seletiva de oxigênio com variação de temperatura.	32
Tabela 3.3. Programa utilizado na adsorção seletiva de oxigênio dos catalisadores de Mo a 630 K.	33
Tabela 3.4. Programa utilizado na adsorção seletiva de oxigênio dos catalisadores de V a 640 K.	33
Tabela 4.1. Adsorção de N ₂ dos suportes.	43
Tabela 4.2. Adsorção seletiva de O ₂ para os catalisadores 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo; 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; 1:3[Mg:Si]/1,67%Mo.	45
Tabela 4.3. Adsorção seletiva de O ₂ para os catalisadores de MoO _x /MgO-SiO ₂	48
Tabela 4.4. Adsorção seletiva de O ₂ para os catalisadores de molibdênio (Mo).	59
Tabela 4.5. Adsorção seletiva de O ₂ para os catalisadores de VO _x /MgO-SiO ₂	61
Tabela 4.6. Reações observadas para os catalisadores de molibdênio.	66
Tabela 4.7. Reações observadas para os catalisadores de vanádio.	67
Tabela 4.8. Reações observadas para os catalisadores de molibdênio.	92
Tabela 4.9. Reações observadas para os catalisadores de vanádio.	93
Tabela 4.10. Valores de taxa de reação e de conversão de oxigênio para catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH ₄ :O ₂ 11.	95
Tabela 4.11. Valores de taxa de reação e de conversão de oxigênio para catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH ₄ :O ₂ 9.	96
Tabela 4.12. Valores de taxa de reação e de conversão de oxigênio para catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH ₄ :O ₂ 7.	97

Tabela 4.13.	Valores de taxa de reação e conversão de oxigênio para catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.	100
Tabela 4.14.	Valores de taxa de reação e conversão de oxigênio para catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 9.	101
Tabela 4.15.	Valores de taxa de reação e conversão de oxigênio para catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 7.	102
Tabela 4.16.	Valores de $1/T$ e $\text{Ln}(-r_{\text{O}_2})$ referentes a cada catalisador de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.	104
Tabela 4.17.	Valores de T^{-1} e $\text{Ln}(-r_{\text{O}_2})$ referentes a cada catalisador de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 9.	107
Tabela 4.18.	Valores de T^{-1} e $\text{Ln}(-r_{\text{O}_2})$ referentes a cada catalisador de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 7.	110
Tabela 4.19.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.	113
Tabela 4.20.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 9.	113
Tabela 4.21.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 7.	114
Tabela 4.22.	Valores de T^{-1} e $\text{Ln}(-r_{\text{O}_2})$ referentes a cada catalisador de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.	116
Tabela 4.23.	Valores de T^{-1} e $\text{Ln}(-r_{\text{O}_2})$ referentes a cada catalisador de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 9.	119
Tabela 4.24.	Valores de T^{-1} e $\text{Ln}(-r_{\text{O}_2})$ referentes a cada catalisador de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 7.	122
Tabela 4.25.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.	125

Tabela 4.26.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 9.	125
Tabela 4.27.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 7.	126
Tabela 4.28.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais referente a formação de HCHO para os catalisadores de molibdênio ...	133
Tabela 4.29.	Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais referente a formação de HCHO, de CO e de CO_2 para os catalisadores de vanádio.	135

NOMENCLATURA

A – Fator pré-exponencial

E_a – Energia de ativação

F_{A0} – Vazão molar de O₂.

F_m – fração mássica de Mo ou V₂O₅.

L_i – Menor composição para **X_i**

Mg – Magnésio.

Mo – Molibdênio.

PM_{CH4} – massa molar do metano

PM_{FA} – massa molar do Mo ou V₂O₅

R₁ – razão O/Mo ou O₂/V₂O₅

Si – Sílica .

X – Conversão de oxigênio.

X_i – Fração do componente *i* no produto.

V – Vanádio.

W – Produto da massa (g) do catalisador utilizado, da razão O/Mo (ou O₂/V₂O₅) e do teor de Mo ou V₂O₅.

Z_i – Fração do compinente *i* no pseudo-componente.

O/Mo – Razão atômica de oxigênio/molibdênio.

O₂/V₂O₅ - Razão molecular de oxigênio/pentóxido de vanádio.

v_0 – fluxo total de alimentação

B.E.T – Modelo de isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller.

GHSV – Velocidade espacial do gás.

STY – Space-time yield (rendimento em tempo espacial).

TOR – Taxa de giro (s^{-1}).

FA – Fase ativa

I – Fração mássica

i – i-éssimo componente do sistema reacional em estudo

A0 – relativo às características do componente A selecionado como base de cálculo para sistema reacional em estudo, para o instante $t = 0$.

DRX – Difração de raio X.

EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure.

NADH – Nicotinamide adenine dinucleotide.

NMR – Nuclear magnetic resonance (ressonância magnética nuclear).

TPR – Temperature-programed reduction (redução à temperatura programada).

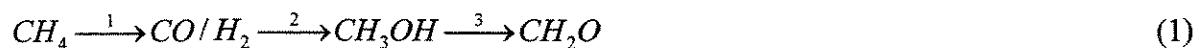
XANES – X-ray absorption near edge structure.



1 INTRODUÇÃO

A oxidação direta e seletiva do metano em compostos oxigenados, particularmente em formaldeído, é um assunto de grande interesse que vem sendo estudado ao longo dos últimos 25 anos. Há um grande esforço por parte da comunidade científica em encontrar um processo economicamente viável, como pode ser demonstrado nos vários trabalhos de revisão sobre a oxidação parcial do metano em compostos oxigenados publicados recentemente (WACHS *et al.*, 1997; PARMALIANA *et al.*, 2000).

A atual tecnologia para a produção de formaldeído consiste de um processo multi-etapas, representado pela Equação (1), onde a última etapa é a representação da conversão do metanol em formaldeído (WACHS *et al.*, 1997). Nesta etapa o metanol é o precursor do formaldeído, e aproximadamente 60% de seu custo é proveniente da elevada temperatura utilizada na reforma a vapor do metano, necessária para a produção do gás de síntese (etapa 1). Assim, torna-se claro que exista um significativo incentivo econômico para o desenvolvimento de um processo que converta o metano em formaldeído (ou metanol) sem passar pela etapa de reforma do metano.



Os processos de conversão oxidativa primária que podem ocorrer com o metano são mostrados a seguir nas equações de (2) a (6). Todas essas reações são termodinamicamente favoráveis. No entanto, a reação (2) é a mais favorecida dentre esses processos de oxidação.



Então, a formação seletiva do formaldeído (e metanol) pode ser vista como um problema no que diz respeito à cinética dessas reações. O grande desafio para a ciência de projetos de catalisadores consiste no desenvolvimento de um catalisador óxido seletivo que apresente atividade em temperaturas moderadas.



A formação de formaldeído e metanol está diretamente relacionada à contenção de reações secundárias. Essas reações são normalmente favorecidas quando a temperatura reacional é relativamente elevada e as reações com radicais livres estão presentes. Além disso, pode ocorrer a oxidação direta do produto para a formação de CO, como está apresentada abaixo na Equação (7). Assim, torna-se necessário trabalhar em temperaturas moderadas e remover imediatamente os produtos formados no meio reacional, isto é, utilizar tempos de residência curtos.





A natureza homogênea/heterogênea da reação de oxidação parcial do CH_4 impõe o estudo da contribuição tanto da fase gasosa quanto da superfície do catalisador na sua ativação. Assim, nesta reação são atribuídos dois importantes papéis à área superficial específica do catalisador óxido, antagônicos entre si: o de ativar a molécula de CH_4 e, simultaneamente degradar os intermediários de reação, produtos de interesse (hidrocarbonetos C_2H_n e oxigenados- C_1). A estrutura superficial do catalisador óxido parece ser a chave para se obter sistemas mais seletivos durante a reação em questão.

Neste contexto, a catálise heterogênea apresenta-se como o estudo da transformação de moléculas na interface entre um sólido (o catalisador) e a fase gasosa ou líquida onde o substrato está presente (os reagentes). A reação catalítica heterogênea envolve vários fenômenos, e o seu entendimento e controle incluem o estudo de como a estrutura cristalina do catalisador influencia a sua estrutura superficial e que transformações ocorrem durante a reação química (troca de átomos entre a superfície e o retículo cristalino, sinterização); de como a fase líquida ou gasosa é modificada durante o curso da reação (composição, cinética); de como a natureza da interface afeta a rota reacional (espécies adsorvidas, ligações entre essas espécies e a superfície do catalisador). Dentre os diversos sistemas catalíticos estudados para a reação em questão, destacam-se aqueles constituídos por $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$.

Na tentativa de classificar os métodos de caracterização de catalisadores, a literatura divide, arbitrariamente, os estudos catalíticos entre aqueles que fazem uso de catalisadores modelo (estrutura simples), tais como monocristais ou filmes, visando reduzir o número de parâmetros que afetam a interpretação dos experimentos, e os que tratam com catalisadores reais ou pelo menos com catalisadores similares, na textura e composição, aos usados nas plantas industriais.

O conhecimento detalhado das características dos catalisadores é tão importante para o seu estudo quanto para a operação de processos industriais de forma eficiente e econômica. Sendo assim, contínuos esforços têm sido realizados para desenvolver métodos



de caracterização adaptados à natureza dos catalisadores. Originalmente, muitas técnicas físico-químicas foram desenvolvidas para diferentes tipos de sólidos. A interpretação dos resultados provindos dessas técnicas quando aplicadas a sólidos altamente dispersos tais como catalisadores, freqüentemente, requerem cuidados especiais.

O presente trabalho estudou a reação de oxidação parcial do metano em compostos oxigenados sobre catalisadores de óxidos redutíveis de $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ e $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$, visando a sua liquefação ou posterior transformação em hidrocarbonetos de maior comprimento de cadeia.



1.1. Objetivos

1.1.1. Geral

Estudar a oxidação parcial de metano a compostos oxigenados sobre catalisadores de óxidos redutíveis de $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ e $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$.

1.1.2. Específico

Investigar a influência da introdução de MgO no suporte dos catalisadores de Mo e dos catalisadores V, e da concentração superficial de V^{+n} ou Mo^{+n} na atividade e seletividade destes catalisadores na reação de oxidação parcial de metano, assim como o efeito da variação da razão $\text{CH}_4:\text{O}_2$ na cinética desta reação.



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gás natural

O metano é o principal componente encontrado nas reservas de gás natural e que correntemente vem sendo utilizado em inúmeras aplicações importantes como em sistemas de aquecimento industrial e residencial bem como na geração de energia elétrica e na geração de H_2 utilizado em vários processos industriais, como por exemplo, a síntese de amônia. Em muitos aspectos, o metano é considerado um combustível ideal, haja vista a sua disponibilidade em vários centros povoados, a considerável facilidade de purificação para a remoção de compostos à base de enxofre e por apresentar, dentre os hidrocarbonetos, o maior poder de combustão relativa à quantidade de CO_2 formado. Por outro lado, o metano ainda pode ser considerado um recurso natural subutilizado no que se refere à indústria de produtos químicos e de combustíveis líquidos. As reservas de metano estão se tornando mais disponíveis em relação às de petróleo e com essa tendência o metano pode vir a ser uma fonte de energia de grande dimensão neste século XXI (GRUNERT *et al.*, 1999).

Conforme a distribuição geográfica do metano (gás natural), grande parte deste é encontrada em regiões distantes dos complexos industriais e freqüentemente próximas ao litoral (CONPET, 2003). A utilização de gasodutos para o transporte do metano assim como a sua liquefação por sistemas implementados nas próprias reservas implica em custos econômicos de grande porte no que se refere à implantação e manutenção dos mesmos, bem como a responsabilidade sobre o impacto ambiental que possa surgir no caso de acidentes inerentes a qualquer beneficiamento químico. Neste contexto, aproximadamente 11% desse CH_4 são reutilizados nesses processos, e 4% são queimados ou liberados (GÁSENERGIA, 2003), o que significa um desperdício de um recurso natural de hidrocarbonetos. Ambos, metano e CO_2 derivado da combustão de metano são gases não



poluentes, mas contribuem para o efeito estufa, sendo o CH_4 21 vezes mais absorvedor de energia térmica do que o CO_2 .

As estratégias para a utilização do metano dependem de muitos fatores, dentre os quais podem ser considerados os preços de comercialização, a demanda dos produtos, os custos de construção de plantas industriais e suas localizações, e a estabilidade econômica e política da região. Além disso, o metano (gás natural) freqüentemente é processado juntamente com os derivados do petróleo de maneira a evitar maiores gastos. Por conta disto, o metano apresenta um valor “negativo”, isto é, uma espécie de produto que já surge com altos custos de operação, e conseqüentemente, com baixa rentabilidade. No entanto, o que realmente deve ser levado em consideração é a grande quantidade de reservas de metano encontradas, aliada a sua extensiva utilização tanto como fonte de energia quanto como matéria prima na produção de vários produtos químicos tais como metanol, formaldeído e outros.

Atualmente, o metano é utilizado em alguns processos industriais de hidrocarbonetos. Exemplos como o que acontece no norte do Alasca, onde as reservas de gás natural excedem as reservas de petróleo, utiliza-se um oleoduto para realizar o transporte dos produtos líquidos até um porto localizado ao sul, enquanto que o gás encontrado é reinjetado nos reservatórios, e à medida que o óleo se torna escasso, uma quantidade crescente de gás é reciclada por barril de óleo produzido; no oeste da Austrália, foi construída uma planta industrial para a realização da liquefação do metano, a qual exporta para o Japão uma quantidade significativa de gás liquefeito; na Malásia, a Shell implementou uma planta de Fischer-Tropsch para produzir uma variedade de combustíveis e graxas (LUNSFORD, 2000).

No Brasil, o uso do gás natural é quase exclusivo em cocção de alimentos e aquecimento de água. Na indústria, é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o



álcool. Está em andamento uma grande expansão da utilização do gás natural para geração de energia elétrica. Além disso, existe a expectativa de que, com o avanço da tecnologia de compressão para uso automotivo e com a aplicação da tecnologia de liquefação, transporte e regaseificação, sejam criadas novas oportunidades para diversificação do uso do gás natural, contribuindo para o aumento de sua participação na matriz energética brasileira (CONPET, 2003).

As reservas provadas nacionais são da ordem de 219,8 bilhões de metros cúbicos nas quais se destacam os Estados do Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Amazonas. A maior parte do gás existente no país (80%) está associado a jazidas de petróleo, limitando a extração do produto. Além disso, as reservas da Amazônia só poderão ser utilizadas após a construção dos gasodutos Urucu-Porto Velho e Coari-Manaus. Espera-se que em 2010, haja uma participação de 12% do gás natural na matriz energética brasileira. A tendência é que o aumento da demanda interna pelo combustível, nos próximos anos, estimule a criação de novas parcerias internacionais, em particular com os países da América do Sul, garantindo o suprimento nas próximas décadas (GASENERGIA, 2003).

Considerando-se a atual economia de livre mercado, a rentabilidade do metano depende basicamente do preço de comercialização dos produtos e dos custos referentes às tecnologias alternativas utilizadas nos seus respectivos processos industriais. A seguir serão apresentados alguns métodos de transformação química do metano.



2.2. Transformação do metano

O metano pode ser ativado por processos catalíticos e não catalíticos. As alternativas para a ativação catalítica do metano podem ser classificadas da seguinte maneira: rotas indiretas via gás de síntese e rotas de transformação direta (LUNSFORD *et al.*, 1998).

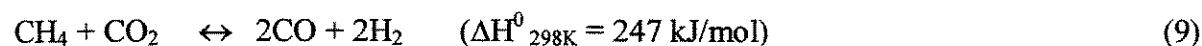
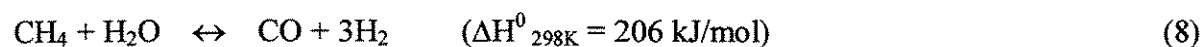
2.2.1. Métodos indiretos para a utilização do metano

2.2.1.1. Produção do gás de síntese

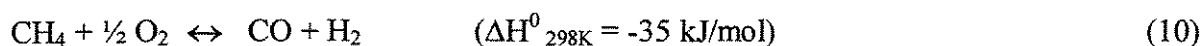
Todos métodos indiretos para a utilização do metano requerem a síntese de monóxido de carbono e de hidrogênio. A produção de CO e H₂ nas razões apropriadas é alcançada através de três processos principais ou suas combinações:

- Reforma de vapor;
- Reforma seca com dióxido de carbono;
- Oxidação parcial.

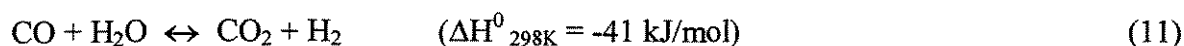
Cada um desses processos tem vantagens e desvantagens, embora haja uma tendência de realizar a oxidação parcial. As reações de reforma do metano:



são altamente endotérmicas e requerem um equipamento com extensiva transferência de calor. Por outro lado, a oxidação parcial:



é levemente exotérmica, mas requer oxigênio ou ar. Do ponto de vista mecanístico, sobre muitos catalisadores, a oxidação parcial envolve a combustão total de parte do CH_4 , seguida pela reforma do CH_4 remanescente com CO_2 e H_2O (LUNSFORD, 1991). Essas duas etapas (combustão total e reforma) podem ser formalmente separadas por um processo conhecido como a reforma autotérmica. Como um complemento para esses três métodos para a formação do gás de síntese, a reação de deslocamento de vapor d'água:



pode ser usada para ajustar a razão de formação H_2/CO . Novamente, a reação de deslocamento de vapor d'água ocorre simultaneamente com as reações (8) e (10).

A reforma com vapor é uma tecnologia largamente empregada para gerar gás de síntese para produção de metanol. O processo, no entanto, requer elevadas temperaturas e elevadas pressões de vapor para favorecer o equilíbrio entre H_2 e CO . Além disso, os catalisadores de níquel (Ni/SiO_2 ; $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) utilizados nesse processo estão sujeitos à formação de coque. A oxidação parcial catalítica, com o uso de oxigênio puro, mascara o problema proveniente da produção de coque, porém requer a separação de oxigênio do ar e envolve o risco de armazenar grandes quantidades de oxigênio não diluído, bem como, misturas de O_2/CH_4 . O controle dos fluxos de calor é comum para ambos processos. Com a reforma de vapor, grandes quantidades de calor podem ser fornecidas, enquanto que com a oxidação parcial catalítica, uma grande quantidade de calor é liberada na saída do leito catalítico como ocorre com a oxidação total do CH_4 . Sobre Ru/TiO_2 a reação de oxidação parcial ocorre diretamente, isto é, sem a formação de CO_2 e H_2O (GRUNERT *et al.*, 1999). Do ponto de vista do problema causado pela remoção de calor, esses catalisadores



poderiam fornecer uma vantagem definitiva para a oxidação parcial de metano, assumindo que a formação de coque não se tornaria um empecilho.

2.2.1.2. Síntese de Fischer-Tropsch (FTS)

O processo desenvolvido por Franz Fischer e Hans Tropsch em 1923 foi o primeiro com valor comercial. Entretanto, os catalisadores de óxidos de Fe e Zn, utilizados nestes processos, desativavam rapidamente, quando se opera em baixas pressões. A primeira planta industrial de produção de hidrocarbonetos, utilizando este processo, começou a funcionar na Alemanha em 1934, utilizando Co sobre óxido de ferro como catalisador (HINDERMANN *et al.*, 1993). A reação de F-T pode ser resumida nos dois processos seguintes:



Estas reações, onde $n \geq 2$, ocorrem a temperaturas inferiores às requeridas para a síntese de metano. A distribuição de produtos, baseada no número de átomos de carbono dos hidrocarbonetos, segue uma distribuição de Andersen-Schulz-Flory. Os modelos matemáticos desenvolvidos por estes pesquisadores, de forma independente, baseiam-se nas seguintes hipóteses: i) o aumento do número de átomos de carbono na cadeia do hidrocarboneto ocorre por um processo de polimerização, com a adição de uma unidade de carbono à cadeia e ii) a probabilidade de crescimento do hidrocarboneto é independente do comprimento da cadeia. A função de distribuição de Schulz-Flory é dada por:

$$\text{Log}W_n = \text{Log}(Ln^2a) + n\text{Log}(a) \quad (14)$$



em que W_n é a fração mássica dos produtos com n átomos de carbono e a é o fator de crescimento da cadeia.

Uma consequência deste mecanismo de polimerização é que somente os produtos C_1 podem ser obtidos com 100% de seletividade, enquanto, o rendimento dos demais hidrocarbonetos é relativamente baixo.

A grande desvantagem deste processo, por produzir um amplo espectro de tamanhos de cadeia de hidrocarbonetos, é que requer etapas de separação dos produtos, como é o caso das plantas SASOL, na África do Sul (DRY, 1983). As pesquisas neste campo estão dirigidas ao desenvolvimento de catalisadores que não sigam esta distribuição de produtos, de maneira que se possa evitar as limitações impostas na seletividade do processo.

2.2.1.3. Síntese de Metanol e Álcoois Superiores

Com a produção anual de milhões de toneladas, o metanol é um dos dez produtos químicos mais produzidos. Utilizado principalmente na produção de formaldeído e outros produtos químicos, como ácido acético, metil-terc-butil éter (MTBE) e na produção de gasolina, o metanol é produzido segundo um processo patenteado pela ICI, utilizando catalisadores de CuO/ZnO ativados com Al_2O_3 , operando a 523 K e 500 kPa, segundo a reação:





A produção de álcoois superiores está vinculada à sua adição à gasolina, uma vez que reduz a emissão de CO, NO_x e hidrocarbonetos que não sofreram combustão, elevando a octanagem, sem necessidade de adicionar Pb.

2.2.1.4. Conversão de Metanol a Gasolina (MTG)

Um processo que se apresenta como uma ampliação de síntese de metanol e supera as limitações do processo de F-T na obtenção de hidrocarbonetos foi desenvolvido pela Mobil Oil Co. No processo MTG (Methanol-to-Gasoline) (HAGGIN, 1987) em operação na Nova Zelândia desde de 1985, o metanol é convertido diretamente em gasolina de 95 octanas em presença da zeólita ZSM-5. Entretanto, a formação destes hidrocarbonetos está limitada pelo tamanho dos poros da zeólita ZSM-5 (5 Å) que permite alojar moléculas do tamanho dos hidrocarbonetos da gasolina, entre 6 e 12 átomos de carbono, não permitindo a formação de hidrocarbonetos maiores. Esta característica otimiza o processo por não requerer posteriores purificações. Entretanto, este processo passa por uma custosa etapa de transformação de metano em gás de síntese, que depois é convertido em metanol, o qual se converte em hidrocarbonetos no catalisador ZSM-5.

2.2.2. Métodos diretos para a utilização do metano

Estes processos tentam evitar o uso do gás de síntese como intermediário diminuindo o alto custo originado da reforma de vapor.

A baixa reatividade da molécula de CH₄ e a necessidade de se ativar a ligação C-H para se iniciar a reação, exige que esta seja realizada a altas temperaturas, para a obtenção de conversões razoáveis, mesmo quando realizada em presença de catalisador. Por esta razão, os radicais metil (CH₃•), responsáveis pela deflagração das reações em cadeia, são gerados tanto na superfície do catalisador, quanto em fase gasosa.



Uma característica destas reações é a elevada energia requerida para se iniciar a reação em comparação com a facilidade com que se produzem as reações subseqüentes.

Na oxidação do metano existe uma variedade de reações que ocorrem tanto à alta pressão como à pressão atmosférica e em fase gasosa ou fase heterogênea. Embora algumas destas reações se direcionam ao acoplamento e outras à produção de oxigenados, existe uma íntima relação entre todos estes processos.

2.2.2.1. Acoplamento Oxidativo

Os estudos da produção de hidrocarbonetos C_2 (C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2) e mais pesados (denotados por C_{2+}) diretamente a partir do CH_4 , através do acoplamento oxidativo, foram iniciados na década de 80 (KELLER & BHASIN, 1982; LUNSFORD *et al.*, 1985). A seletividade aos hidrocarbonetos C_2H_n ($n \geq 2$) é influenciada pelas condições de reação e pelo catalisador utilizado. Em geral se utilizam condições de reação bastante severas: temperaturas de reação entre 900 e 1100 K e razão CH_4/O_2 entre 2 e 10. Estudos iniciais, centrados na identificação de catalisadores apropriados para a reação de acoplamento foram realizados, incluindo óxidos alcalinos (DEBOY & HICKS, 1988), óxidos de terras raras (KELLER & BHASIN, 1982; OTSUKA & HATANO, 1987), óxidos de metais de transição (OTSUKA *et al.*, 1988) e óxidos complexos (NAGAMOTO *et al.*, 1988). Em geral esses catalisadores apresentam uma distribuição de produto similar, a qual é consequência do mecanismo de reação. Entretanto, devido às severas condições em que os mesmos são utilizados, seu limitado tempo de vida é um problema adicional.

Durante a reação de acoplamento oxidativo, CH_4 e O_2 reagem sobre uma superfície catalítica, formando os radicais metila que são liberados para a fase gasosa e se acoplam, obtendo-se deste modo C_2H_6 como produto primário e C_2H_4 como produto secundário.



Ambos, CH_4 e C_2H_4 , podem ser convertidos em CO_2 , e o rendimento em C_2H_4 e C_2H_6 (produtos com C_2) é limitado a aproximadamente 25%. À pressão atmosférica, este acoplamento ocorre principalmente no espaço vazio entre as partículas do catalisador, porém radicais metila foram detectados em fase gasosa após o leito catalítico (CAMPBELL *et al.*, 1988; FENG *et al.*, 1991).

Experimentos adicionais mostram que esse acoplamento ocorre via reações heterogêneas. Um dos desafios no desenvolvimento de catalisadores para esta reação está na modificação de sua estrutura de forma que a conversão secundária do C_2H_4 seja inibida embora a ativação do CH_4 ainda ocorra. Não existe razão inerente para que essas duas reações devam ocorrer no mesmo tipo de sítios (LUNSFORD & PAK, 1998).

2.2.2.2. Síntese de metanol e formaldeído

Durante a Segunda Guerra Mundial, o formaldeído foi produzido industrialmente a partir de metano, na Europa Oriental. Em um processo realizado pela Copsa Mica, na Romênia, a reação era realizada usando traços de NO como catalisador, produzindo-se CH_2O a partir de uma mistura $\text{CH}_4:\text{Ar} = 1,0:3,7$ (com reciclo) a 673-873 K e pressão atmosférica em um forno revestido com um material cerâmico a base de sílica-alumina. Com quatro fornos na planta, 18 tons $\times$ mês⁻¹ de formaldeído (base de 100%) foram produzidas, até pelo menos 1947. Uma quantidade pequena de metanol foi formada como produto proveniente de reações paralelas (WACHS *et al.*, 1997).

No final da guerra, um processo catalítico desenvolvido na Alemanha usava 0,5% p/p de $\text{Ag}_2\text{O}-\text{BaO}_2$ suportado em porcelana não-vítrea, onde a mistura reagente consistia de 30% oxigênio ozonizado e 70% de gás de coqueria, a qual resultou em aproximadamente 49% de CH_4 na mistura final. Foram realizados ensaios de até seis semanas usando volumes de catalisador típicos de 242 L, e a partir desse estudo foi verificado que cerca de 30 g $\times$ h⁻¹ de formaldeído, por litro de catalisador, foram produzidos, correspondendo a 25% de conversão de metano para formaldeído com velocidade espacial do gás, em hora,



de (GHSV) = 100 h^{-1} , produzido no intervalo de temperatura de 353-393 K com aquecimento não uniforme do leito catalítico. No entanto, a vazão típica empregada foi $8 \text{ L} \times \text{h}^{-1}$ da qual resultou em um rendimento de $1,2 \text{ g} \times \text{h}^{-1}$ de formaldeído (WACHS *et al.*, 1997).

A síntese direta de formaldeído a partir da oxidação seletiva de metano não havia sido explorada até 1970, quando Cullis *et al.* (1970) investigaram o comportamento de catalisadores metálicos dispersos em suportes óxidos. A partir desse estudo foi verificado que a seletividade do produto era modificada pela adição de pulsos de clorometano ou diclorometano no lugar da mistura de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ sobre catalisadores de Pd/ ThO_2 . Mann e Dosi (1979) observaram comportamentos semelhantes, injetando-se vários outros halometanos, especialmente diclorometano no fluxo reagente utilizando como catalisadores Pd/ Al_2O_3 . Embora esses compostos apresentassem o efeito de promover a reação em questão, a formação de formaldeído sobre ambos catalisadores não apresentou rendimentos significantes.

Em meados da década de 70, duas patentes apresentaram altos rendimentos para tempo espacial de compostos oxigenados utilizando catalisadores a base de MoO_3 . Em 1971, Dowden e Walker (*apud* WACHS, 1997) apresentaram significantes rendimentos para tempo espacial de metanol e formaldeído sobre um catalisador constituído de 5% $(\text{MoO}_3)_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suportado em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (25:75), sintetizado a 1273 K com uma área de superfície de $0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Utilizando-se uma mistura de $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 96,9:3,1\%$ a 712 K e 5,3 MPa, obteve-se um GHSV de 46000 h^{-1} , com conversão de metano de 2,1% e os rendimentos observados de formaldeído e metanol de 100 e $869 \text{ g} \times \text{h}^{-1}$, respectivamente.

Em 1975, Stroud (*apud* WACHS, 1997) utilizou um fluxo de reagentes constituído de $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2:\text{N}_2 = 89,5:5,9:3,3:1,3\%$ sobre catalisadores de CuO- MoO_3 a 758 K, 2 MPa, e com GHSV = 46700 h^{-1} , produzindo-se 109,4 e $356,5 \text{ g} \times \text{h}^{-1}$ de formaldeído e metanol, respectivamente, o que corresponderam às seletividades de 13,1 e 10%.

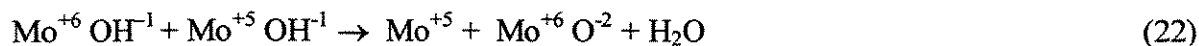
A partir de 1980 houve um considerável avanço na pesquisa sobre a produção direta de formaldeído utilizando metano. Continuaram-se os estudos com catalisadores suportados



de MoO_3 , mas também foram explorados catalisadores de V_2O_5 . O suporte usado para esses catalisadores foi Cab-O-Sil com alta área de superfície, isto é, sílica livre de impurezas.

Iwamoto (IWAMOTO *et al.*, 1982) realizou ensaios comparando as atividades dos catalisadores $2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ e $2\%\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ a 723 K durante a oxidação do metano, usando N_2O como oxidante na presença de água. A seletividade para CH_2O com conversão de 0,5% foi de 92,7%, observando-se maior atividade para o catalisador $2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. Posteriormente, realizou outros testes catalíticos sobre $2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ com uma mistura reacional $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{He} = 1:2:4,7:2,3$ à temperatura de 823 K, obtendo-se maior atividade com 11,2% de conversão de CH_4 , embora a seletividade para CH_2O tenha diminuído para 12,7% devido à formação de metanol.

Lunsford *et al.* (1984) realizaram estudos com catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{Cab-O-Sil}$ utilizando como mistura reagente $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ com pressões parciais de 75/280/260 torr, respectivamente, a 867 K e com GHSV = 4387 h^{-1} , obtendo-se $17,44 \text{ g} \times \text{h}^{-1}$ de formaldeído com 49,5% seletividade (6,0% conversão de CH_4) e $2,93 \text{ g} \times \text{h}^{-1}$ de metanol (mais CO e CO_2). Pitchai e Klier (1986) obtiveram um rendimento semelhante para tempo espacial de CH_2O ($9 \text{ g} \times \text{h}^{-1}$) a 873 K, mas não foi observado metanol. Neste estudo foi utilizado O_2 como oxidante e 3,11% de H_2O na mistura reacional, e o catalisador $5\%\text{MoO}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A partir dos resultados de reação e baseados nas evidências provenientes da ressonância de spin eletrônico e da espectroscopia de infravermelho, Lunsford (LUNSFORD *et al.*, 1984) propôs um mecanismo para a ativação e conversão do CH_4 , apresentado a seguir.





De acordo com esse mecanismo, a forma reativa do oxigênio O^{-1} é responsável pela remoção de H do CH_4 , formando-se assim um radical metil que, subseqüentemente, forma as espécies metóxido. Alguns trabalhos sugerem a ocorrência da reação das espécies metóxidos com H_2O presente na corrente dos reagentes, embora vários autores não tenham detectado metanol entre os produtos formados. Estudos comparativos da oxidação do metano sobre catalisadores à base de MoO_3 , usando como agente oxidante O_2 e N_2O , indicaram que os produtos de oxidação parcial foram favorecidos por altas razões molares de $CH_4:O_2$ e baixas razões molares de $CH_4:N_2O$ (PITCHAI & KLIER, 1986).

Estudos realizados por Spencer (1988) revelaram que a reação de oxidação parcial do metano utilizando oxigênio molecular poderia ser catalisada tanto por MoO_3/SiO_2 quanto por V_2O_5/SiO_2 . Os experimentos realizados com catalisadores de MoO_3/SiO_2 (Cab-O-Sil ou sílica gel lavada com solução ácida para remover impurezas de álcali, contendo 1,8% p/p Mo) apresentaram rendimentos de formaldeído com GHSV = 5000 h^{-1} , 6,9% de conversão de CH_4 e 25% de seletividade, usando uma mistura reacional de $CH_4:O_2 = 9:1$ a 0,1 MPa e 923 K. Verificou-se que a conversão de metano aumentava com a elevação da temperatura ou com o decréscimo de GHSV. A seletividade de formaldeído diminuiu, aumentando a seletividade de CO e a quantidade de CO_2 foi de, aproximadamente 10%, demonstrando-se que pequenas quantidades de sódio podem agir como veneno e mascarar o efeito promotor do Mo suportado em sílica e, desta forma, a conversão do metano e a seletividade para formaldeído. Esses dados experimentais foram usados na formulação de um modelo no qual o sódio inibiu a oxidação direta de metano a formaldeído, mas promoveu a oxidação de formaldeído a monóxido de carbono (SPENCER *et al.*, 1990).

O efeito de inibição do sódio foi confirmado por Kennedy *et al.* (1992) sob condições de baixas conversões de metano ($< 0,13\%$), usando como mistura reacional $CH_4:O_2 = 28:1$ e 7% $MoO_3/Cab-O-Sil$ como catalisador a 823 K. A partir desses dados experimentais, Spencer sugeriu que CO_2 e CH_2O fossem formados por reações paralelas sob tais catalisadores, conforme o seguinte mecanismo:



Em contra partida, vários estudos utilizando catalisadores de V_2O_5/SiO_2 na reação de oxidação do metano foram, quase que simultaneamente, desenvolvidos. Spencer e Pereira (1989) propuseram um mecanismo a partir de reações consecutivas para a formação de CO_2 , isto é:



Sugerindo-se o mecanismo apresentado a seguir.



Os catalisadores de V_2O_5/SiO_2 (Cab-O-Sil) mostraram-se mais ativos comparados aos catalisadores de MoO_3/SiO_2 , embora os resultados obtidos para ambos a 848 K, tenham sido semelhantes, ou seja, 32,5% de seletividade para CH_2O com conversão de CH_4 de 3%. Esse estudo mostrou uma relação direta da seletividade para CO_2 com a conversão de CH_4 .



Assim, para baixas conversões de CH_4 obtiveram-se baixas seletividades para CO_2 , ao passo que para altas conversões de CH_4 a seletividade para CO_2 foi alta.

Lee e Oyama (1988) realizaram testes com 2% de vanádio suportados em SiO_2 , TiSiO_2 e TiO_2 , verificando maior atividade para o catalisador de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ e maiores seletividade e rendimento para o formaldeído. Além disso, foi observado que N_2O teve maior desempenho como agente oxidante para a formação de CH_2O , ao se utilizar como mistura reacional $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{He} = 1:4:2$ na temperatura de 873 K e 0,1 MPa.

A estrutura das espécies dos óxidos de molibidênio molecularmente dispersa na superfície de sílica foi recentemente determinada por vários métodos de espectroscopia realizados *in situ*. Medidas obtidas por XANES, realizadas *in situ* a temperaturas elevadas e na presença de O_2 , revelaram que as espécies de óxido de molibidênio localizadas sobre a superfície de sílica possuem uma coordenação entre tetraédrica e octaédrica (WACHS *et al.*, 1995). As técnicas de RAMAN e EXAFS também foram realizadas sob as mesmas condições e demonstraram que as mesmas espécies apresentaram-se como espécies isoladas (WATCHS *et al.*, 1991 e 1995).

Wachs *et al.* (1993) utilizaram várias técnicas espectroscópicas *in situ* como RAMAN, EXAFS e NMR, com o objetivo de determinar a estrutura das espécies de óxidos de vanádio presentes nas superfícies de catalisadores com 1-10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. Os resultados obtidos a partir dessas técnicas demonstraram que a estrutura das espécies de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ possuem estrutura tetraédrica com uma ligação terminal do tipo $\text{V}=\text{O}$ e três ligações do tipo $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$, estando as mesmas dispersas de maneira isolada.

Outros estudos realizados com a técnica RAMAN sobre tais catalisadores foram utilizados para monitorar a influência das condições de reação da oxidação do metano sobre as espécies isoladas de óxido de vanádio. Esses estudos demonstraram que durante essa reação realizada a 773 K, tais espécies não foram alteradas pelo meio reacional (WACHS, 1996). No entanto, espécies do tipo $\text{V}-\text{OCH}_3$ foram facilmente detectadas durante a oxidação do metanol, realizada com os mesmos catalisadores.



Ao contrário do que foi observado para os sistemas contendo $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, o componente ativo dos sistemas a base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ não formaram aglomerados, isto é, partículas de microcristais de V_2O_5 . Além disso, pequenas quantidades de V_2O_5 volatilizaram durante a reação. Assim, é possível que quantidades irrisórias de V-OCH_3 estejam presentes durante a reação de oxidação do CH_4 em formaldeído, mas tais espécies não são detectadas por RAMAN. É mais provável que essas espécies estejam presentes nas condições geradoras de metanol.

Estudos realizados por Bañares (BAÑARES *et al.*, 1994) concluíram que o método de preparação e a natureza da sílica usada como suporte, não influenciavam na estrutura molecular das espécies isoladas de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. No entanto, a presença de impurezas alcalinas diminuiu o número dessas espécies e formaram compostos como molibdatos alcalinos. Experimentos de TPR desses catalisadores mostraram que esses molibdatos diminuíram a quantidade de oxigênio redutível disponível. Portanto, a reatividade da reação de oxidação do metano está relacionada às espécies isoladas de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ que não formaram compostos de molibdato alcalino, revelando desta forma que o oxigênio associado a esses compostos não estava facilmente disponível para a reação.

Bañares *et al.* (1994) prosseguiu suas investigações com o objetivo de verificar a influência do meio reacional nas espécies de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, formadas durante a reação de oxidação do metano. Esses estudos mostraram que as espécies isoladas de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ não sofreram qualquer alteração durante a reação de oxidação parcial de metano em formaldeído. Contudo, essas espécies não permaneceram estáveis durante a oxidação do metanol, resultando na formação de microcristais de MoO_3 , talvez devido à formação de Mo-OCH_3 com mobilidade suficiente para resultar na aglomeração destas espécies. A relativa estabilidade das espécies de MoO_3 durante a oxidação do metano sugere que espécies intermediárias sejam menos estáveis nesta reação. Já havia sido proposto por Moffat e Kasztelan (1988) que os estados ativos das espécies de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ empregados para oxidação do metano podem estar na forma de espécies do ácido silicomolibdico, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.



Recentemente, Bañares *et al.* (1995) realizaram ensaios com esses sólidos, observando-se que essas espécies podem ser formadas expondo-se o catalisador de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ à uma atmosfera saturada com vapor d'água à temperatura ambiente por um extenso período de tempo. Todavia, tais espécies não são estáveis acima de 573 K, decompondo-se para formar as espécies isoladas de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. A decomposição das espécies reticulares do ácido silicomolibdico a 573 K foi também verificada por Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* (1990). Assim, essas espécies não são estáveis nas temperaturas empregadas para a reação de oxidação do metano, isto é, $> 773 \text{ K}$.

Um grande potencial de avanço para a tecnologia da conversão de metano está na descoberta de uma rota direta para a formação de compostos oxigenados: metanol e formaldeído. O processo de monoxigenase do metano, o qual é capaz de converter metano em metanol em condições ambiente, é um exemplo atraente do que poderia ser alcançado com processos semelhantes. Neste processo, a enzima ativa as moléculas de O_2 sobre centros de Fe com a adição de um redutor conhecido como NADH. Otsuka (OTSUKA *et al.*, 1988) demonstrou que o catalisador FePO_4 pode ser utilizado como um catalisador modelo para a produção de CH_3OH e HCHO , adicionando-se H_2 aos reagentes CH_4 e O_2 . Presumivelmente, o H_2 reage com O_2 para formar espécies de peróxidos na superfície catalítica, as quais devem ser responsáveis pela ativação das moléculas de CH_4 . Seletividades de 23 e 45% para o metanol e formaldeído, respectivamente, são alcançadas neste processo para uma conversão de metano próxima de 0,6%.

Atualmente, o formaldeído é comercialmente produzido por oxidação de metanol utilizando catalisadores de molibdato de ferro. Por esta razão esperar-se-ia que o mesmo poderia ser formado como produto secundário durante a oxidação de metano a temperaturas mais elevadas.

A oxidação de metano, realizada a altas temperaturas para a produção de formaldeído, vem sendo estudada utilizando-se como catalisadores $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. Os rendimentos obtidos por estes sistemas não excedem a 3-4%. No entanto, rendimentos para tempo espacial (STY) são em torno de $1200 \text{ g} \times \text{kgcat}^{-1} \times \text{h}^{-1}$ com 30% de



seletividade, utilizando-se catalisadores com 2% V_2O_5 sobre SiO_2 à temperatura de 873 K (WACHS *et al.*, 1997).

Parmaliana *et al.* (1998) usaram um reator com sistema de reciclo com a remoção contínua de HCHO para determinar o rendimento que poderia ser alcançado empregando catalisadores à base de sílica na temperatura de 963 K com uma taxa de reciclo de 64, obtendo-se 24,5% HCHO de rendimento e STY igual a $150 \text{ g} \times \text{kgcat}^{-1} \times \text{h}^{-1}$.

Estudos utilizando o catalisador de MoO_3/SiO_2 e N_2O como oxidante, revelaram que íons metóxidos resultam da reação de radicais metil com óxidos metálicos (LUNSFORD *et al.*, 1984). Estes íons podem também reagir com água para formar metanol ou se decompor levando à formação de formaldeído. No entanto, foi demonstrado que radicais metil derivados da decomposição de azometano, $CH_3N=NCH_3$, reagem com MoO_3/SiO_2 , V_2O_5/SiO_2 e V_2O_5 (LUNSFORD *et al.*, 1994; LUNSFORD *et al.*, 1997). Os resultados da conversão seletiva das espécies de metóxido superficiais para CH_3OH em temperaturas abaixo de 473 K e para HCHO em temperaturas abaixo de 623 K, demonstraram que na presença de água e baixas temperaturas, a formação de metanol é favorecida em relação ao formaldeído. É notório que estes compostos oxigenados podem ser produzidos com altos rendimentos pela ativação do metano a baixas temperaturas ($< 573 \text{ K}$). Isto é realmente um desafio devido à energia da ligação C-H no metano (431 kJ/mol), porém, as espécies de peróxido de ferro são capazes de ativar o metano.

De acordo com o que foi apresentado neste capítulo, observa-se que embora a oxidação parcial do metano seja um assunto de grande importância uma vez que sua aplicação viabiliza a produção de compostos oxigenados de grande valor industrial sem os consideráveis custos da etapa de reforma a vapor, ainda há muitas controversas sobre a natureza dos sítios ativos presentes nas superfícies catalíticas mais utilizadas (MoO_3/SiO_2 e V_2O_5/SiO_2), além disso, os mecanismos citados, em particular sobre os caminhos das reações elementares, são, até o momento, muito especulativos.

Portanto, com a finalidade de demonstrar a utilidade dos sistemas catalíticos usados neste trabalho para o estudo da reação de oxidação parcial do metano, apresentar-se-ão nos



próximos capítulos os materiais e métodos utilizados para a síntese dos catalisadores de $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ e $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ (Capítulo 3) e os resultados das análises de caracterização utilizadas assim como a discussão sobre os resultados de atividade, seletividade, energias de ativação, taxas de reação e parâmetros cinéticos (Capítulo 4), finalizando-se com as Conclusões observadas a partir dos resultados obtidos (Capítulo 5).



3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as atividades experimentais realizadas com suas respectivas metodologias.

3.1. Descrição do planejamento experimental utilizado

A síntese dos catalisadores foi realizada de acordo com a metodologia de Planejamento de Misturas. Esta técnica é um tópico especial dentre os métodos de planejamento experimental, e consiste de quatro passos básicos:

- Coletar dados experimentais de acordo com um planejamento experimental;
- Ajustar os dados obtidos usando um modelo polinomial e técnicas de regressão;
- Analisar a superfície de mistura e selecionar a melhor região experimental;
- Testar o modelo escolhido na região selecionada para confirmá-lo.

O planejamento experimental para três componentes pode ser representado por um triângulo cujos vértices correspondem aos componentes puros e a composição da mistura na região delimitada é denotada por:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (30)$$

em que X_i é a fração do componente i no produto e n , o número de componentes.



Para se realizar a investigação dos efeitos da composição na região delimitada por uma determinada composição do produto em questão, um novo triângulo deve ser construído. Os vértices deste novo triângulo correspondem aos pseudos-componentes os quais são definidos como:

$$Z_i = \frac{X_i - L_i}{R} \quad (31)$$

em que Z_i é a fração do componente i no pseudo-componente, e L_i é a menor composição para X_i e $R = 1 - \sum L_i$.

A metodologia prossegue com o ajuste de um modelo matemático para os dados experimentais obtidos que relacione a variável de resposta de interesse (atividade catalítica, seletividade, conversão) com os pseudos-componentes, através de coeficientes polinomiais. A partir deste modelo, pode-se realizar uma otimização, numérica ou gráfica, com a finalidade de obter a composição ótima do produto (catalisador) (ANDRADE *et al.*, 1998).

Com base no exposto acima foi realizada a síntese dos catalisadores seguindo um planejamento que abordasse um número maior de pontos dentro do domínio selecionado originalmente para a obtenção das respectivas composições dos catalisadores, isto implica em uma ampliação no número de catalisadores, o que fornece uma superfície de resposta mais abrangente. Por exemplo, para as razões atômicas de Mg:Si foram sintetizados suportes com sete razões, a saber 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1. Com relação às percentagens em massa de V ou Mo no sólido final, foram utilizadas seis percentagens: 6,4%, 4,8%, 3,25%, 2,2%, 1,675%, 0,1%.

Esses valores não foram determinados de maneira aleatória, mas seguindo a metodologia de Planejamento de Mistura utilizada pelo programa computacional Design



Expert versão 4.0. A matriz de planejamento gerada pelo referido programa é apresentada a seguir na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Planejamento de mistura para a preparação dos catalisadores.

Catalisador	Mg / m/m%	Si / m/m%	Metal (V ou Mo) / m/m%
1	93,60	0	6,40
2	93,60	0	6,40
3	0	93,60	6,40
4	0	99,90	0,10
5	0	99,90	0,10
6	0	93,60	6,40
7	49,95	49,95	0,10
8	64,50	33,30	2,20
9	74,14	24,19	1,67
10	33,30	66,60	0,10
11	24,19	74,14	1,67
12	99,90	0	0,10
13	0	96,75	3,25
14	99,90	0	0,10
15	31,20	62,40	6,40
16	96,75	0	3,25
17	70,99	24,19	4,82



A utilização desta técnica poderá tornar mais fácil a análise dos resultados de atividade, seletividade e conversão, assim como a determinação do catalisador ótimo para a reação em estudo, pois tendo um auxílio estatístico no momento de analisar os resultados, e com isso uma maior confiabilidade dos mesmos, o domínio é melhor explorado.

3.2. Preparação dos catalisadores

3.2.1. Preparação dos suportes

Os suportes de óxidos mistos de sílica e magnésia foram preparados com as seguintes razões atômicas de Mg:Si: 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:3, 1:2 e 0:1.

A partir de uma solução aquosa 4,0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A. Merck R:8 S:24/25, pureza mínima 99%, e teores máximos de impurezas: 0,001% NH_4 ; 0,005% Ca e 0,002% Ba), foi adicionada sílica (Aerosil 200 da Degussa, lote nº C200 75 CII, área BET 200 $\pm$ 25 m^2g^{-1} , composição: 99,8% SiO_2 , 0,05% Al_2O_3 , 0,03% TiO_2 , 0,025% HCl, 0,003% Fe_2O_3), mantendo-se a razão Mg:Si estabelecida anteriormente. A esta suspensão foi adicionada, de forma lenta e contínua (taxa de 14 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) e sob agitação, uma solução 0,18 M de NH_4OH (P.A. Merck R:34-37 S:7-26-36/37/39-45, com 25% de NH_3 e teores máximos de impurezas: 0,001% de CO_2 ; 0,00005% de Mg e 0,002% de compostos voláteis), em quantidade estequiométrica, suficiente para a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2$. Deixou-se o sólido precipitado envelhecer na água-mãe por 24 horas.

Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo (Whatman nº 42) aberto. Passou-se a água-mãe pelo papel de filtro até que se apresentasse totalmente límpida. O gel obtido foi seco em estufa FANEM (modelo 315SE) a 400 K por 12 horas (SIDJABAT *et al.*, 1993; MARTIM, 1997). Posteriormente, os precursores foram calcinados a 1050 K por 5 horas em atmosfera de ar estático.



3.2.2. Adição da fase ativa

Utilizou-se o método da impregnação incipiente para a introdução da fase ativa, Mo ou V, ao suporte. Esta metodologia consistiu na secagem de aproximadamente 1 g de cada precursor a 400 K durante um período de 12 horas. Posteriormente, cada sólido seco foi resfriado até a temperatura ambiente em dessecador. A partir de então, gotejou-se água com auxílio de uma bureta graduada com precisão de $0,05 \text{ cm}^3$, até a saturação dos poros, ou seja, até o momento no qual se percebesse que havia excesso de água sobre o material. Deve-se considerar ainda que a quantidade de água adicionada ao sólido pode ser diferente do volume poroso medido por adsorção de N_2 , pois parte da água adicionada aos sólidos contendo Mg foi usada na transformação de MgO em $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Com os valores do volume poroso, calcularam-se as concentrações das soluções de Mo e V necessárias para a obtenção dos respectivos teores desejados para cada catalisador. Para os catalisadores de Mo foram utilizadas soluções aquosas de $\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$ e os catalisadores à base de V foram sintetizados adicionando-se a uma pasta aquecida do sal de $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$ uma solução aquecida de $(\text{COOH})_2 \text{H}_2\text{O}$. Esta mistura foi aquecida sob agitação a uma temperatura de 350 K até que todo sal de $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$ reagisse completamente. A solução resultante de oxalato de vanadila foi diluída com água destilada e resfriada à temperatura ambiente (OYAMA *et al.*, 1989). As soluções impregnantes foram adicionadas a cada precursor até o seu respectivo ponto úmido, segundo as percentagens em peso de Mo^{+6} ou V^{+5} no sólido final pré-estabelecidas (0,10%; 1,67%; 2,2%; 3,25%; 4,82% e 6,4%). Em seguida, os sólidos úmidos foram secos em estufa a 400 K em ar estático e calcinados a 623 K por 2 h e 923 K por 4 h, para os $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$, e por 5 h para os $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$.



3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Difração de raios-x

A caracterização dos suportes e catalisadores por difração raios-X foi efetuada em um difratômetro de raios-X da marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050, localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Realizou-se uma varredura contínua utilizando a metodologia do pó, entre os ângulos 5° e 85° , com uma velocidade de $0,020^\circ \text{ s}^{-1}$, utilizando-se radiação $K\alpha$ -Cu de comprimento de onda $1,5406 \times 10^{-10} \text{ m}$. Os dados obtidos foram analisados e tratados no programa PC-APD versão 4.0.

3.3.2. Adsorção de nitrogênio

As medidas da área superficial BET, do volume de poros e do diâmetro médio de poros dos suportes foram realizadas em um equipamento de adsorção volumétrica marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Na realização das análises, cerca de 0,200 g dos suportes foram pré-tratados em mufla a 523 K por 12 h e a 673 K por 2 h (com exceção da amostra com razão atômica de 0:1 (Mg:Si) que foi calcinada a 673 K durante 4 h). Posteriormente, as amostras foram tratadas no equipamento de adsorção até 600 K sob vácuo de $1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$. Quando a pressão de 3 mbar foi atingida, iniciou-se um aquecimento a 600 K e o material foi mantido nestas condições por aproximadamente 2 h antes de se iniciar a medida da isoterma de adsorção de N_2 .



3.3.3. Adsorção seletiva de oxigênio

Essa técnica de caracterização foi realizada para todos os catalisadores e seus suportes, utilizando-se um equipamento de adsorção volumétrica marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Realizaram-se, primeiramente, as análises de adsorção seletiva com O₂ para três amostras de catalisadores à base de Mo (0:1[Mg:Si]/6,4%Mo; 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; 1:3[Mg:Si]/1,67%Mo), variando-se a temperatura de 570 K a 690 K, em intervalos de 20 K, com objetivo de verificar o comportamento dessas superfícies catalíticas na região de temperatura sugerida pela literatura (OYAMA *et al*, 1991), e assim, determinar a temperatura mais adequada para a realização da mesma análise em todos os catalisadores. Com essa finalidade cerca de 0,5 g de cada catalisador foram pré-tratados, previamente, em mufla a 773 K durante 6 h e, posteriormente, as amostras foram levadas ao equipamento, no qual foi realizada a seguinte programação (Tabela 3.2), em que T_I é a temperatura de redução/análise, a qual varia seqüencialmente assumindo os seguintes valores: 570 K, 590 K, 610 K, 630 K, 650 K, 670 K, 690 K.



Tabela 3.2. Programa utilizado na adsorção seletiva de oxigênio com variação de temperatura.

Etapa	Temperatura / K	Taxa de aquecimento / Kmin ⁻¹	Tempo / min
Evacuação	373	-	120
Fluxo de H ₂	373	-	5
Fluxo de H ₂	T _I	10	120
Evacuação	T _I	-	120
Análise com O ₂	T _I	-	-
Evacuação	T _I	-	15
Resfriamento	323	-	-

Baseado nos dados obtidos com a variação da temperatura de redução/análise, mencionada acima, foram realizadas as análises de adsorção seletiva de O₂ para cada suporte e suas respectivas amostras impregnadas com diferentes teores de metal, em uma única temperatura (630 K), a qual foi definida como ótima para adsorção seletiva de O₂, seguindo uma programação, apresentada a seguir na Tabela 3.3.

As análises referentes aos catalisadores à base de V foram realizadas, utilizando-se cerca de 0,5 g de amostra de catalisador (1,0 g de suporte), previamente, calcinada a 623 K e 923 K por 2 horas e 5 horas, respectivamente (BAÑARES *et al.*, 1993), em uma única temperatura (640 K) (OYAMA *et al.*, 1989), a qual foi definida como ótima para adsorção seletiva de O₂, seguindo uma programação, apresentada a seguir na Tabela 3.4.

**Tabela 3.3.** Programa utilizado na adsorção seletiva de oxigênio dos catalisadores de Mo a 630 K.

Etapa	Temperatura / K	Taxa de aquecimento / Kmin⁻¹	Tempo / min
Evacuação	393	-	30
Fluxo de O ₂	573	10	180
Evacuação	573	-	60
Evacuação	323	10	5
Fluxo de H ₂	323	-	5
Fluxo de H ₂	373	-	15
Fluxo de H ₂	630	10	120
Evacuação	630	-	120
Análise com O ₂	630	-	-
Resfriamento	323	10	-

Tabela 3.4. Programa utilizado na adsorção seletiva de oxigênio dos catalisadores de V a 640 K.

Etapa	Temperatura / K	Taxa de aquecimento / Kmin⁻¹	Tempo / min
Evacuação	373	-	15
Evacuação	640	10	120
Fluxo de H ₂	640	-	120
Evacuação	640	-	120
Análise com O ₂	640	-	-
Resfriamento	323	10	-



3.4. Testes catalíticos

3.4.1. Instalação experimental

O esquema da instalação experimental utilizada neste estudo pode ser observado na Figura 3.1.

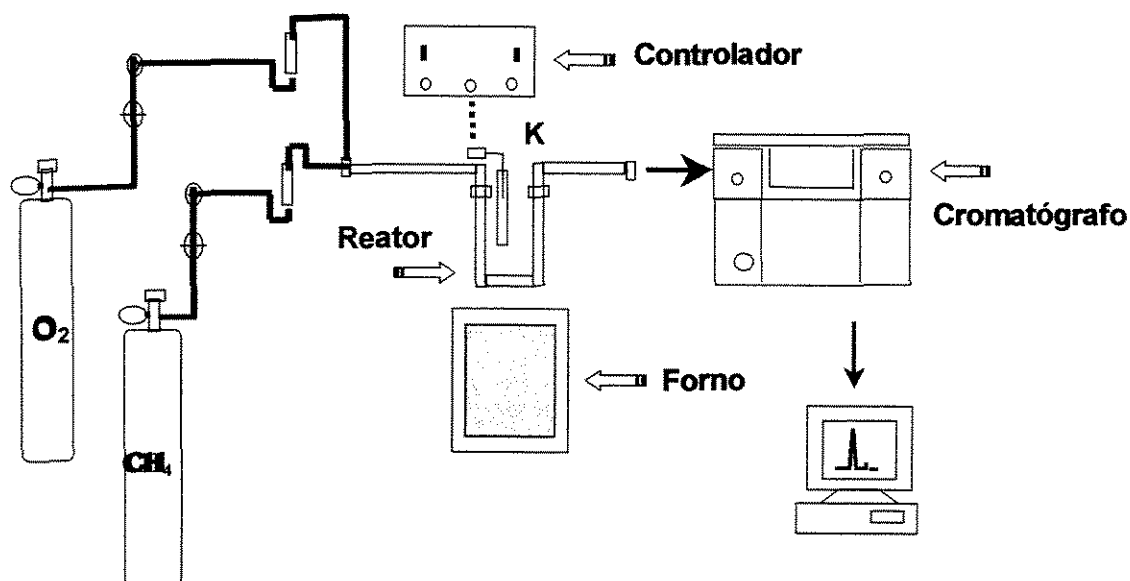


Figura 3.1. Esquema da instalação experimental.

3.4.2. Pré-tratamento dos catalisadores

Os catalisadores foram pré-tratados “*in situ*” à temperatura de 473 K com um fluxo de O_2 , a uma vazão pré-estabelecida pela razão $CH_4:O_2$ utilizada em cada reação, permanecendo nestas condições por um período de 2 horas. O forno foi retirado, esperando-se que a temperatura ambiente fosse atingida, e só então se desviou o fluxo de O_2 evitando-se passar pelo reator, e ao mesmo tempo adicionando-se o fluxo de CH_4 . Esta mistura foi quantificada por cromatografia à gás, utilizando-se 2 colunas empacotadas do tipo Porapaq N e Peneira Molecular 5A.



3.4.3. Reação de oxidação parcial do metano

A taxa de reação média sobre os catalisadores na reação de oxidação parcial do metano foi determinada em um reator diferencial de leito fixo mantido em forno à temperatura controlada de 823 K, 843 K e 863 K (para os catalisadores com Mo), e de 793 K, 813 K e 833 K (para os catalisadores com V). Todos os testes foram realizados à pressão ambiente.

Utilizou-se 0,200 g de catalisador, que foi posicionado no reator entre dois leitos de lã de quartzo para fixá-lo. Os valores de fluxo total alimentados nas razões $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 11:1$, $9:1$ e $7:1$ foram $18 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $18,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $18,86 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O sistema referente ao $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ levou 2 horas para atingir o regime estacionário e o referente ao $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ levou 4 horas.

3.4.5. Cromatógrafo

O detector de condutividade térmica foi mantido a 475 K, o vaporizador a 398 K e as colunas Porapak N e a Peneira Molecular 5A, a 393 K e a 298 K, respectivamente. O fluxo de Hélio (He) foi de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, utilizado como gás de arraste. A temperatura das válvulas de injeção assim como todo trecho da linha de reação que unia as referidas válvulas ao reator, foi mantido a 413 K.

A calibração de todos os componentes que poderiam ser formados durante a reação de oxidação parcial do metano foi realizada em duas etapas, em função da diferença dos estados físicos em que os mesmos se encontram na temperatura ambiente. O programa BORWIN (BORWIN, 1994), com base nas curvas de calibração e nos tempos de retenção dos componentes nas colunas cromatográficas utilizadas, fornece a quantidade em mols dos componentes no cromatograma obtido.

Foram injetados volumes conhecidos dos componentes gasosos (CH_4 , O_2 , CO , CO_2 ,) na válvula de amostragem, e a partir da consideração de comportamento de gás ideal e em



função da área obtida no cromatograma para cada gás mencionado, construíram-se curvas de calibração descritas por funções da área em relação ao número de mols, as quais são apresentadas no apêndice.

Para os componentes líquidos (CH_2O , H_2O e CH_3OH) foram preparadas três soluções aquosas diluindo-se 1 mL da solução de formaldeído a 37% (MERCK, P.A) em 2, 4 e 10 mL de água destilada, respectivamente. Tomando-se 1 μL de cada solução e injetando-se diretamente no vaporizador do cromatógrafo. A partir dos valores de μmoles injetados, conhecidos através de cálculos físico-químicos, e de suas respectivas áreas, foram determinadas as curvas de calibração referentes a esses componentes.

As curvas de calibração dos componentes mencionados acima podem ser visualizadas no apêndice.

3.5. Metodologia de cálculo das respostas

Com base nas funções da curva de calibração referente a cada um dos componentes envolvidos nesta reação, pôde-se calcular os valores de número de mols correspondentes à área do cromatograma obtido para cada componente no decorrer de cada reação.

A partir desses valores de número de mols, calculou-se a conversão de oxigênio, utilizando-se a seguinte equação:

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2 \text{ convertidos}}}{n_{O_2 \text{ entra}}} \quad (32)$$

em que n_{O_2} convertidos é igual ao número de mols de oxigênio que reagiram, isto é,

$$n_{O_2 \text{ reagiu}} = n_{O_2 \text{ entra}} - n_{O_2 \text{ sai}} \quad (33)$$



Por estar em maior quantidade em relação ao oxigênio, o metano não se mostrou sensível para a realização dos cálculos, e portanto, a sua respectiva conversão foi calculada de maneira indireta utilizando a conversão de O₂, tal relação se encontra deduzida a seguir.

Com os valores de conversão de oxigênio obtidos nos intervalos de temperatura estudados e com os valores das massas (g), dos teores de Mo ou V₂O₅ (%) e das razões O/Mo (ou O₂/V₂O₅), foi possível calcular os valores de taxas de reação, e conseqüentemente, as energias de ativação para cada catalisador.

Considerando-se a equação da taxa para reatores diferenciais:

$$-r_A = \frac{(F_{A0} X)}{W} \quad (34)$$

em que, F_{A0} é a vazão molar de O₂ (mols min⁻¹), a qual é utilizada na equação dos gases ideais nas condições ambiente (P = 1 atm; T = 298 K; R = 82,05 cm³atm × mol⁻¹ × K⁻¹) para a obtenção do número de moléculas por segundo; X é a conversão de oxigênio obtida conforme as Equações 32 e 33; W é igual ao produto da massa (g) de cada catalisador utilizada, da razão O/Mo (ou O₂/V₂O₅) em cada catalisador e do teor de Mo ou V₂O₅ presentes nos catalisadores. Esse valor foi multiplicado pelo número de Avogrado (6,023×10²³) e dividido pelo peso molecular do Mo ou V₂O₅, obteve-se desta maneira valores da taxa de giro (TOR) para o O₂, em s⁻¹.

As seletividades para os compostos desejáveis (CH₂O e CH₃OH) foram obtidas pela seguinte equação:

$$S_{CH_2O} = \frac{n_{CH_2O}}{(n_{CH_2O} + n_{CH_3OH} + n_{CO} + n_{CO_2})} \quad (35)$$



$$S_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH}}{(n_{CH_2O} + n_{CH_3OH} + n_{CO} + n_{CO_2})} \quad (36)$$



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos a partir dos testes catalíticos realizados, observou-se que dos vinte seis catalisadores (Mo e V) sintetizados, oito apresentaram atividade catalítica e, portanto, neste capítulo serão apresentados somente os resultados referentes a esses catalisadores (0:1/6,4%Mo; 0:1/3,25%Mo; 0:1/0,1%Mo; 1:3/1,675%Mo; 0:1/6,4%V; 0:1/3,25%V; 0:1/0,1%V; 1:2/6,4%V).

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Difração de raios-X

A seguir serão apresentados os resultados referentes às análises de difração de Raios-X realizadas sobre os catalisadores que mostraram atividades para a reação estudada.

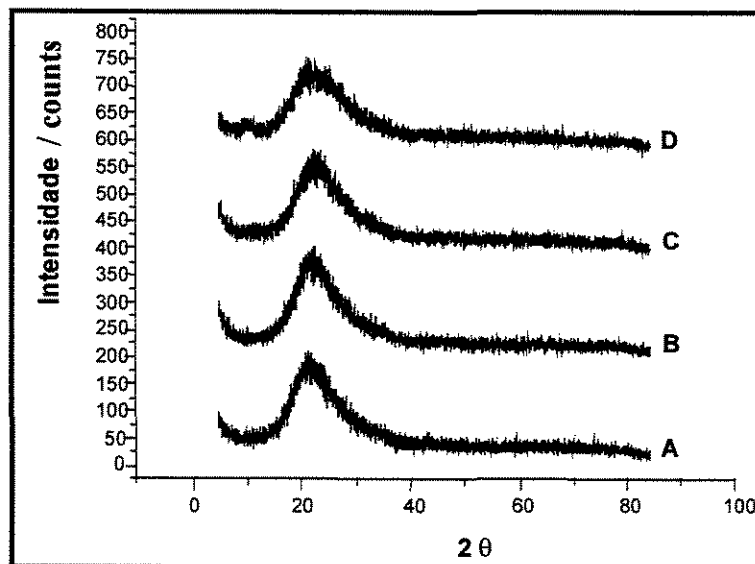


Figura 4.1. Comparação das estruturas dos catalisadores de molibdênio suportados em sílica através de difração de raios-X. (A) SiO_2 ; (B) 0,1% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$; (C) 3,25% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$; (D) 6,4% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$.

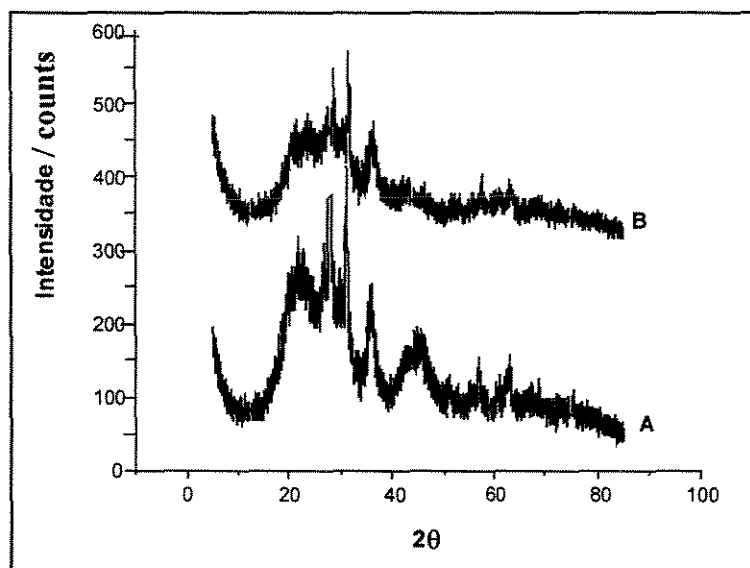


Figura 4.2. Comparação da estrutura do catalisador de molibdênio suportado 1:3 (Mg:Si) com a estrutura do suporte através de difração de raios-X. (A) 1:3[Mg:Si]; (B) 1,675%MoO₃/1:3[Mg:Si].

Os resultados de DRX não apresentaram picos referentes à espécies de Mo, MoO₃ ou outros óxidos, sugerindo que as espécies de Mo estão bem dispersas na superfície dos suportes. No caso do sólido 1:3[Mg:Si]1,6%Mo, observa-se apenas o decréscimo da intensidade dos picos referentes ao suporte puro 1:3[Mg:Si].

No caso dos sólidos contendo vanádio, pode-se observar um aumento da intensidade do pico referente à fase V₂O₅ nos catalisadores suportados em sílica. Para o sólido 1:2[Mg:Si], torna-se difícil a identificação das fases referentes ao V, uma vez que apenas se pode observar um decréscimo da intensidade dos picos referentes ao suporte 1:2[Mg:Si].

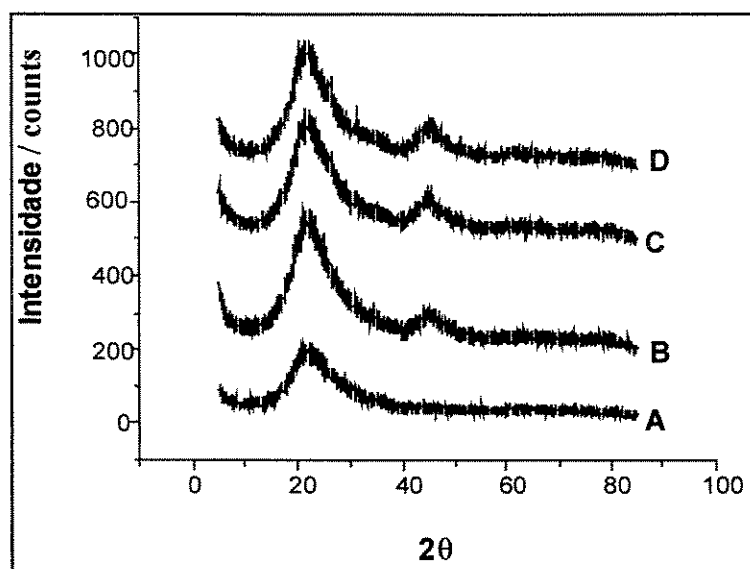


Figura 4.3. Comparação das estruturas dos catalisadores de vanádio suportado em sílica através de difração de raios-X. (A) SiO₂; (B) 0,1%V₂O₅/SiO₂; (C) 3,25%V₂O₅/SiO₂; (D) 6,4%V₂O₅/SiO₂.

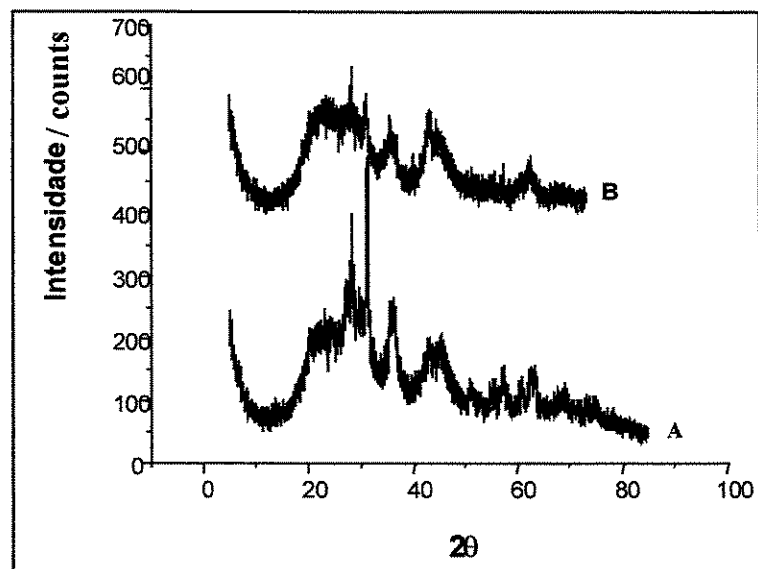


Figura 4.4. Comparação da estrutura do catalisador de vanádio suportado 1:2 (Mg:Si) com a estrutura do suporte através de difração de raios-X. (A) 1:2[Mg:Si]; (B) 6,4%V₂O₅/1:2[Mg:Si].



4.1.2. Adsorção de N_2

Os resultados obtidos referentes a essa análise estão mostrados na Tabela 4.1.

Pode-se observar uma distribuição quase linear e crescente da área B.E.T. (Figura 4.5) à medida que aumenta o teor de Si ou decrescente à medida que aumenta o teor de Mg. Esse comportamento reproduz os resultados obtidos anteriormente por Legracie (1999). Observa-se uma diminuição de área com o acréscimo de Mg, devido a sua menor área com relação a SiO_2 pura. Essa variação linear pode sugerir dois processos na formação dos óxidos mistos de MgO e SiO_2 : no primeiro, há segregação das fases sólidas e a área total reflete apenas a média ponderada dos dois sólidos enquanto no segundo, há uma distribuição uniforme de óxidos mistos sendo que a área representa a área do óxido misto formado.

No gráfico dos valores de volume de poros *versus* teor de SiO_2 e MgO (Figura 4.6), observa-se uma variação não linear desses valores. Segundo o fabricante (Degussa) a SiO_2 utilizada neste trabalho é não porosa e, portanto, o valor de $1,5 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ obtido para o volume de poros deve ser encarado com reservas. Assim, no caso da SiO_2 pode-se considerar que o valor real seja maior do que $1,5 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. Além disso, essa porosidade aparente pode ser devido aos espaços formados entre as partículas finamente divididas e atraídas eletrostaticamente após o tratamento com H_2O seguido de secagem (393 K / 12 h) e calcinação (1050 K), realizado com a finalidade de facilitar a manipulação da mesma durante a preparação dos catalisadores.

A análise de tamanho de poros maiores do que 20 nm deve ser realizada por porosimetria de Hg. No entanto, esse tipo de análise também deve ser interpretado com cuidado, pois a sílica utilizada neste trabalho é frágil e tem a tendência a formar filmes quando a pressão aumenta, razão pela qual não foi realizada. Para os demais sólidos, observa-se um crescimento paulatino à medida que aumenta o teor de Mg. Esse comportamento também está de acordo com a formação de duas fases sólidas de MgO e



SiO₂ com a consequência da formação de poros facilitada pela adição de Mg na estrutura superficial dos sólidos.

Tabela 4.1. Adsorção de N₂ nos suportes.

Catalisador (Mg:Si)	Área BET / m ² g ⁻¹	Volume de poros / cm ³ g ⁻¹	Diâmetro médio de poros / nm
1:0	40	0,331	33,2
2:1	105	0,577	21,9
3:1	79	0,365	18,6
1:1	119	0,538	18,0
1:2	141	0,613	17,4
1:3	131	0,477	14,6
0:1	182	1,514	33,2

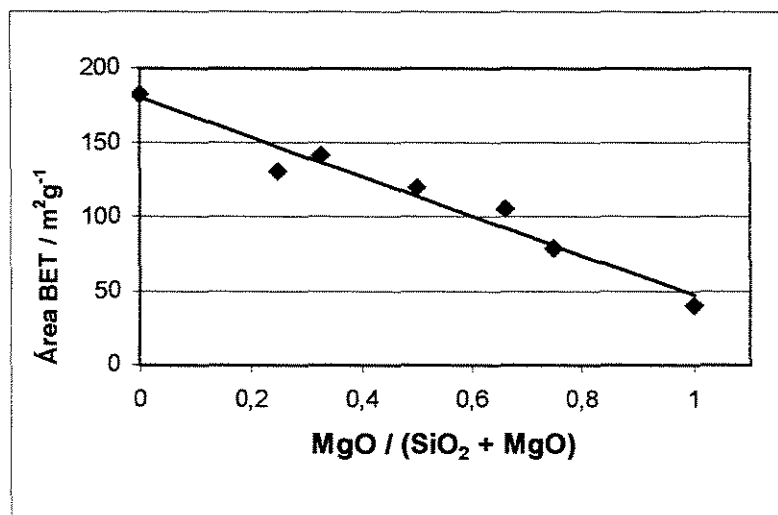


Figura 4.5. Variação da área BET para os suportes (Mg:Si). $Y = -132,74x + 180,11$

$$R^2 = 0,956$$

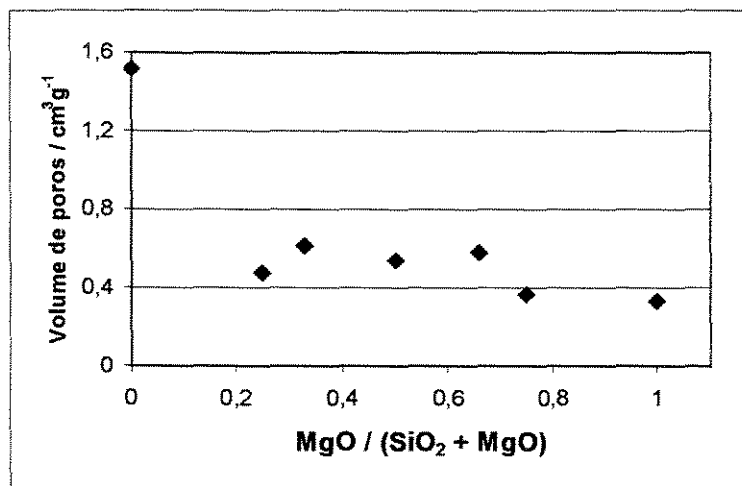


Figura 4.6. Variação do volume de poros para os suportes (Mg:Si).

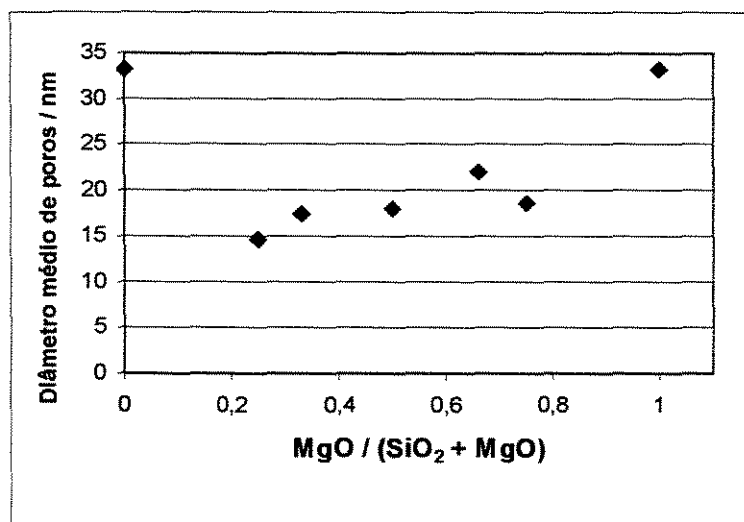


Figura 4.7. Variação do diâmetro médio de poros para os suportes (Mg:Si).

4.1.3. Adsorção seletiva de O_2

A seguir serão apresentados os resultados referentes à adsorção seletiva de O_2 realizadas em três amostras de catalisadores. Foram utilizados os sólidos $Mo_x/MgO-SiO_2$ (0:1[Mg:Si]/6,4%Mo; 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; 1:3[Mg:Si]/1,67%Mo) e a temperatura foi variada entre 570 K e 690 K de 20 em 20 graus com objetivo de verificar a variação da quantidade de O_2 adsorvida na região de temperatura sugerida pela literatura (OYAMA *et al.*, 1991). Dessa forma foi possível determinar a temperatura mais adequada para a realização posterior da mesma análise em todos os catalisadores de Mo, cujos resultados são apresentados a seguir.

Tabela 4.2. Adsorção seletiva de O_2 para os catalisadores 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo; 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; 1:3[Mg:Si]/1,67%Mo.

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O_2 / $cm^3 g^{-1}$
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	570	0,766
	590	1,238
	610	1,327
	630	4,995
	650	6,159
	670	7,567
	690	8,267
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	570	0,022
	590	0,301
	610	0,288
	630	0,461
	650	0,823



Continuação da tabela 4.2 ...

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹
1:3[Mg:Si]/1,67%Mo	670	1,123
	690	1,508
	570	0,235
	590	0,019
	610	0,049
	630	0,075
	650	0,582
	670	0,322
	690	0,316

Observa-se a partir dos dados da Tabela 4.2 a existência de um aumento do volume de O₂ consumido com a temperatura de redução/análise, mais acentuado para as amostras 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo. Essa observação leva a uma suposição, com base na literatura (OYAMA *et al.*, 1991), de que com o aumento da temperatura as espécies superficiais formam mais espécies reduzidas do óxido de Mo (IV), e assim, o consumo de O₂ aumenta também.

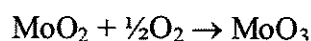
Ao se comparar os catalisadores 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo, observa-se que para o mesmo suporte, a variação do teor de Mo provoca um aumento do volume de O₂ adsorvido seletivamente considerando a mesma temperatura. Isso sugere a presença de uma maior quantidade de óxidos de Mo na superfície para o catalisador 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo em relação ao catalisador 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo.

Alguns autores (BAÑARES *et al.*, 1994; OYAMA *et al.*, 1991) constataram que a presença de espécies superficiais isoladas (MoO₄, MoO₆, Mo₂O₈) está relacionada com



catalisadores constituídos com baixo teor de Mo, e as espécies aglomeradas com altos teores de Mo (> 9%Mo).

No atual estudo, o catalisador com maior teor de Mo apresentou maior consumo de O₂, o que pode não significar, necessariamente, que o mesmo está mais disperso que a amostra com teor de 3,25%Mo, mesmo que a relação estabelecida pelos referidos autores seja referente a teores acima de 9%, e neste caso trata-se de 6,4%, um valor abaixo do mencionado. Observa-se para os dois sólidos suportados sobre SiO₂ um ligeiro aumento na quantidade de O₂ adsorvida entre 570 e 590 K. Essa quantidade fica praticamente constante entre 590 e 610 K e acima dessa temperatura há um aumento substancial da quantidade de O₂ adsorvido. Assim, a temperatura de 630 K proposta por Oyama é adequada para a medida da quantidade de sítios ativos na superfície das partículas de MoO_x suportadas sobre SiO₂, pois é a menor temperatura em que há uma adsorção significativa de O₂ referente à reação



No caso do MoO_x suportado sobre um óxido misto de MgO e SiO₂ esse aumento substancial da quantidade adsorvida de O₂ parece ocorrer acima de 630 K. Essa diferença de temperatura indica uma maior dificuldade na redução do MoO₃ a MoO₂ (etapa anterior à adsorção de O₂) e conseqüentemente uma interação entre o MoO_x e o suporte.

Após os ensaios realizados para a determinação das condições reacionais, verificou-se que os catalisadores de Mo_x/MgO-SiO₂ seriam calcinados em duas etapas antes das reações: a 623 K e 923 K por 2 horas e 4 horas, respectivamente (BAÑARES *et al.*, 1993). Assim, decidiu-se realizar para os mesmos catalisadores calcinados nas temperaturas mencionadas novas análises de adsorção seletiva de O₂. Os resultados dessas análises podem ser conferidos na Tabela 4.3, apresentada a seguir.

**Tabela 4.3.** Adsorção seletiva de O₂ para os catalisadores de MoO_x/MgO-SiO₂

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹	Razão O/Mo
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	570	0,142	0,017
	590	0,310	0,040
	610	0,394	0,051
	630	1,078	0,142
	650	1,862	0,247
	670	2,387	0,317
	690	3,217	0,428
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	570	0,055	0,011
	590	0,030	4,85×10 ⁻³
	610	0,081	0,018
	630	0,207	0,051
	650	0,333	0,084
	670	0,433	0,111
	690	0,592	0,152
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	570	0,015	0,000
	590	0,010	0,000
	610	0,001	0,000
	630	0,002	0,000
	650	0,003	0,000
	670	0,001	0,000



Continuação da Tabela 4.3 ...

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹	Razão O/Mo
	690	0,005	0,000
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	570	0,024	6,86×10 ⁻³
	590	0,029	9,05×10 ⁻³
	610	0,049	0,019
	630	0,073	0,031
	650	0,090	0,040
	670	0,134	0,062
	690	0,201	0,097
1:2[Mg:Si]/0,1%Mo	570	0,007	0,000
	590	0,003	0,000
	610	0,007	0,000
	630	0,005	0,000
	650	0,008	0,000
	670	0,011	0,000
	690	0,008	0,000
1:2[Mg:Si]/6,4%Mo	570	0,231	0,029
	590	0,337	0,043
	610	0,437	0,056
	630	0,665	0,087



Continuação da Tabela 4.3 ...

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹	Razão O/Mo
	650	0,855	0,112
	670	1,210	0,160
	690	1,320	0,174
1:1[Mg:Si]/0,1%Mo	570	0,011	0,052
	590	0,006	0,013
	610	0,005	6,93×10 ⁻³
	630	0,006	0,014
	650	0,007	0,024
	670	0,010	0,049
	690	0,008	0,032
2:1[Mg:Si]/2,2%Mo	570	0,029	6,9×10 ⁻³
	590	0,026	5,42×10 ⁻³
	610	0,026	5,51×10 ⁻³
	630	0,038	0,010
	650	0,092	0,031
	670	0,111	0,038
	690	0,140	0,050
3:1[Mg:Si]/1,675%Mo	570	0,008	4,46×10 ⁻³
	590	0,012	6,5×10 ⁻³



Continuação da Tabela 4.3 ...

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹	Razão O/Mo
	610	0,005	2,78×10 ⁻³
	630	0,019	9,97×10 ⁻³
	650	0,026	0,013
	670	0,034	0,017
	690	0,068	0,035
3:1[Mg:Si]/4,825%Mo	570	0,002	3,58×10 ⁻⁴
	590	0,021	3,82×10 ⁻³
	610	0,045	8,08×10 ⁻³
	630	0,123	0,022
	650	0,390	0,069
	670	0,888	0,157
	690	1,979	0,351
1:0[Mg:Si]/0,1%Mo	570	0,031	0,000
	590	0,011	0,000
	610	0,005	0,000
	630	0,010	0,000
	650	0,009	0,000
	670	0,006	0,000
	690	0,007	0,000



Continuação da Tabela 4.3 ...

Catalisador	Temperatura / K	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹	Razão O/Mo
1:0[Mg:Si]/3,25%Mo	570	0,043	9,37×10 ⁻⁴
	590	0,021	0,000
	610	0,043	0,001
	630	0,077	0,010
	650	0,166	0,033
	670	0,384	0,090
	690	0,750	0,187
1:0[Mg:Si]/6,4%Mo	570	0,075	0,004
	590	0,031	0,000
	610	0,051	0,001
	630	0,085	0,006
	650	0,103	0,008
	670	0,394	0,047
	690	1,009	0,129

Um aspecto geral do comportamento da razão O/Mo (razão O/Mo – definida aqui como a razão entre o número total de átomos de oxigênio (O) consumido na temperatura (T) de análise e o número total de átomos de Mo no sólido) em relação à variação da temperatura de análise, pode ser melhor observado na Figura 4.8, na qual são apresentados os resultados para todos os sólidos.

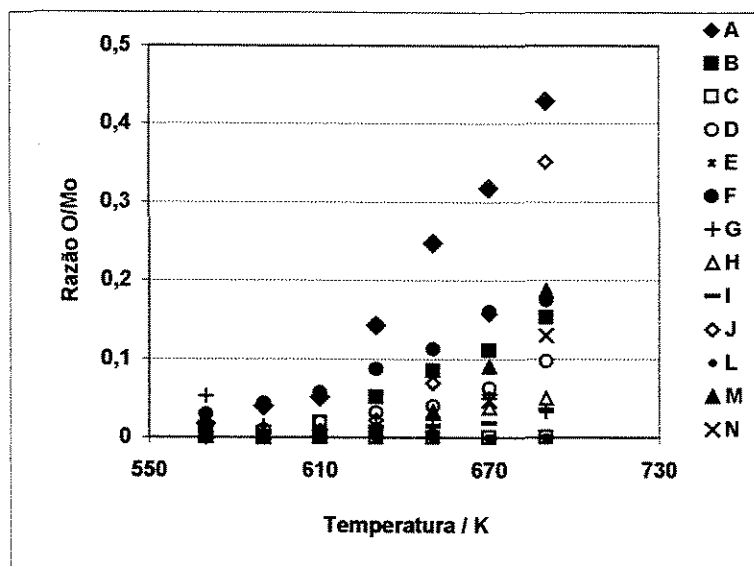


Figura 4.8. Comportamento geral da razão O/Mo dos catalisadores $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$: (A) 0:1/6,4%Mo; (B) 0:1/3,25%Mo; (C) 0:1/0,1%Mo; (D) 1:3/1,675%Mo; (E) 1:2/0,1%Mo; (F) 1:2/6,4%Mo; (G) 1:1/0,1%Mo; (H) 2:1/2,2%Mo; (I) 3:1/1,675%Mo; (J) 3:1/4,825%Mo; (L) 1:0/0,1%Mo; (M) 1:0/3,25%Mo; (N) 1:0/6,4%Mo.

Uma primeira conclusão que se pode apontar a respeito destes dados é que há uma tendência, praticamente, ascendente da quantidade de O_2 adsorvido com o aumento da temperatura. Esse comportamento ascendente pode ser conferido, claramente, nas Figuras 4.9 - 4.14 apresentadas a seguir, ou seja, salvo alguns resultados de amostras como 0:1; 1:2; 1:0[Mg:Si]/0,1%Mo, a técnica de adsorção seletiva de O_2 demonstrou que tais amostras apresentaram maiores consumos de O_2 em maiores temperaturas.

Muitos estudos revelaram que a interação suporte-óxido, no que se refere à sílica, é menos intensa do que em outros suportes como é o caso da alumina, titânia e magnésia (CHEN *et al.*, 1987). Essa menor interação sílica-óxido resulta em uma maior capacidade de adsorção seletiva de O_2 para as espécies de óxido de molibdênio presentes na superfície catalítica. Tal fato pode ser observado pelos dados apresentados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, onde a razão O/Mo é maior nos suportes com maior teor de sílica.

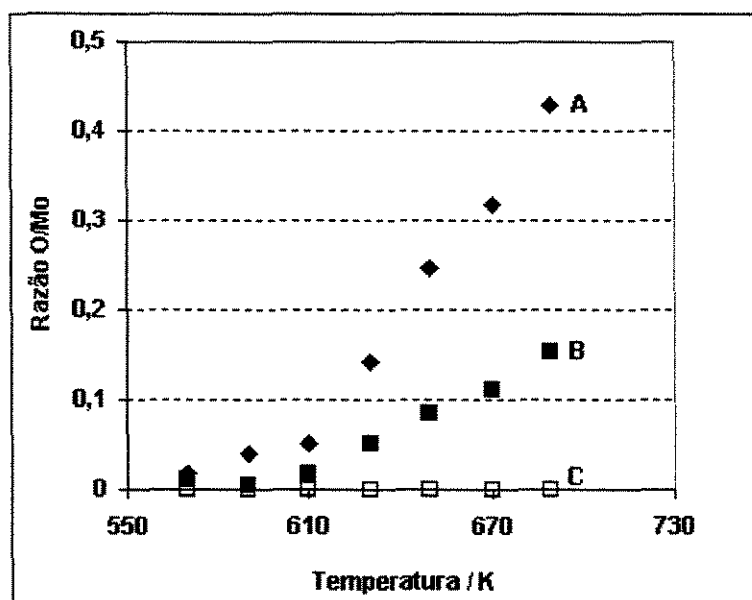


Figura 4.9. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo.

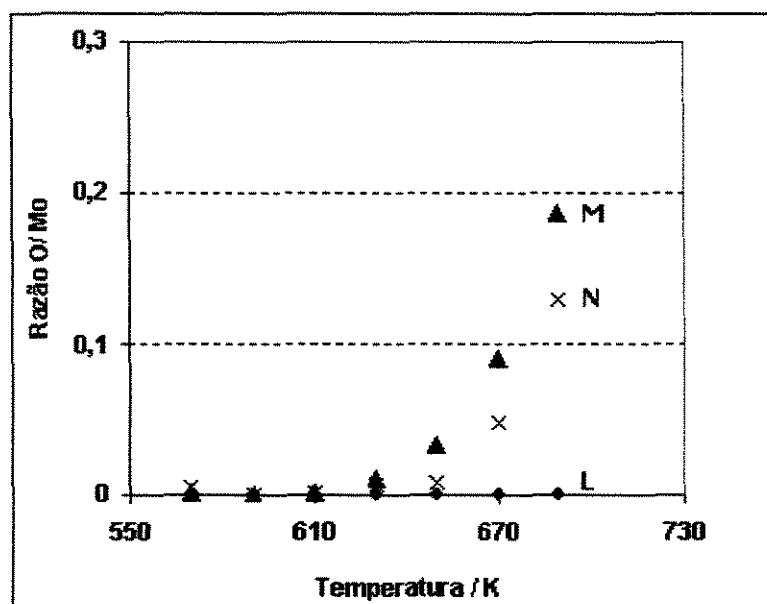


Figura 4.10. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (L) 1:0[Mg:Si]/0,1%Mo; (M) 1:0[Mg:Si]/3,25%Mo; (N) 1:0[Mg:Si]/6,4%Mo.



Assim, comparando-se primeiramente as Figuras 4.9 e 4.10, observa-se que para o mesmo teor de Mo, por exemplo, 6,4%, a quantidade de O_2 adsorvido nas partículas de MoO_x aumenta mais acentuadamente em temperaturas menores no caso dos sólidos suportados sobre SiO_2 em relação àqueles suportados sobre MgO . Além disso, comparando a quantidade de O_2 adsorvida nos sólidos a 630 K e 650 K para 6,4%Mo/ SiO_2 e 6,4%Mo/ MgO , respectivamente, a quantidade de O_2 adsorvida nas partículas de MoO_x na sílica (0:1[Mg:Si]) é aproximadamente 50% maior do que na magnésia (1:0[Mg:Si]). Para os outros teores (0,1% e 3,25%) os valores da razão O/Mo são praticamente iguais entre si. No entanto, esse resultado é completamente aceitável, uma vez que se tratando de teores menores de Mo (quantidade), maior será a fração das espécies MoO_x em contato com o suporte e portanto, é de se esperar que a interação suporte-óxido seja menos apreciável nestes casos, não se apresentando como parâmetro de comparação entre os dois suportes.

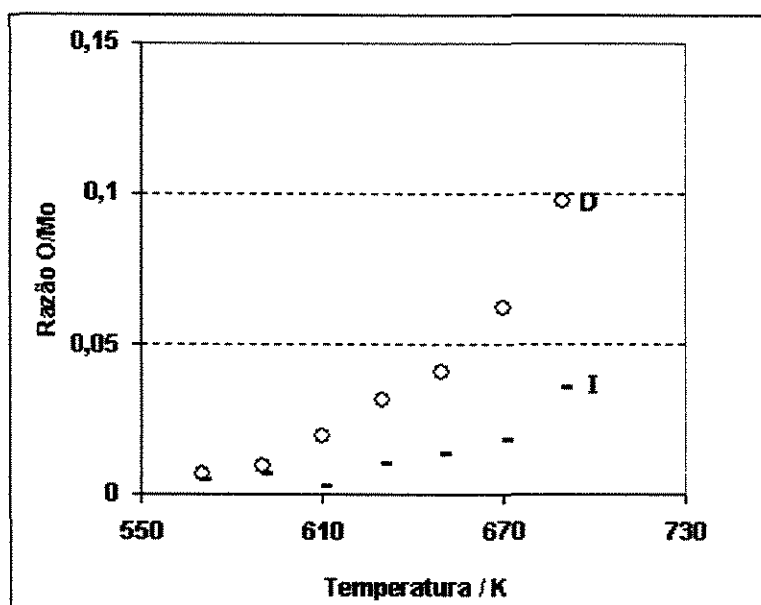


Figura 4.11. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (D) 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo e (I) 3:1[Mg:Si]/1,675%Mo .

Analisando-se a Figura 4.11, tornam-se mais evidentes os pontos levantados anteriormente no que se refere a maior dificuldade de redução das espécies de óxido de



molibdênio suportadas em magnésia do que em sílica. Na mesma figura apresenta-se a variação dos suportes (1:3 e 3:1 [Mg:Si]) para um mesmo teor metálico (1,675% Mo), verificando-se um valor O/Mo de 0,1 para sílica e 0,04 para a magnésia, isto é, mais de 50% de diferença entre os mesmos.

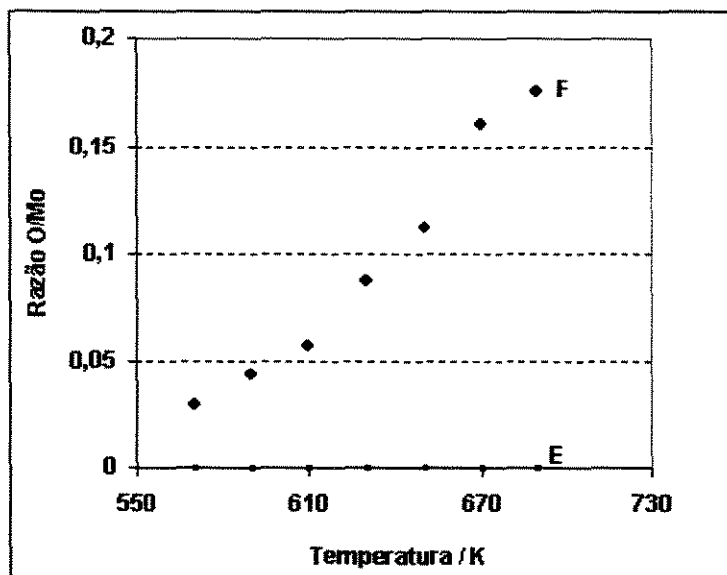


Figura 4.12. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (E) 1:2[Mg:Si]/0,1%Mo e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%Mo.

A partir dos comportamentos apresentados pelas Figuras 4.12 e 4.13, pode-se observar que para um mesmo suporte, analisados separadamente, o aumento no teor metálico aumentou a razão O/Mo do catalisador, ou seja, para o 1:2[Mg:Si] o maior valor de razão O/Mo de aproximadamente 0,2 foi para o teor de 6,4%, e para 3:1[Mg:Si], os teores de 1,675% e 4,825%Mo apresentaram valores de razão O/Mo de aproximadamente 0,1 e 0,4, respectivamente. No entanto, qualquer conclusão relacionada com o desempenho catalítico desses catalisadores para a reação em estudo não deve ser apontada neste momento, visto que, o que está parecendo na realidade é apenas a maior ou menor



sensibilidade desta técnica na contagem desses sítios, isto é, para o intervalo de teor metálico utilizado neste projeto (relativamente baixos), os sítios das amostras com maiores teores puderam ser mais facilmente contados do que aqueles com menores teores.

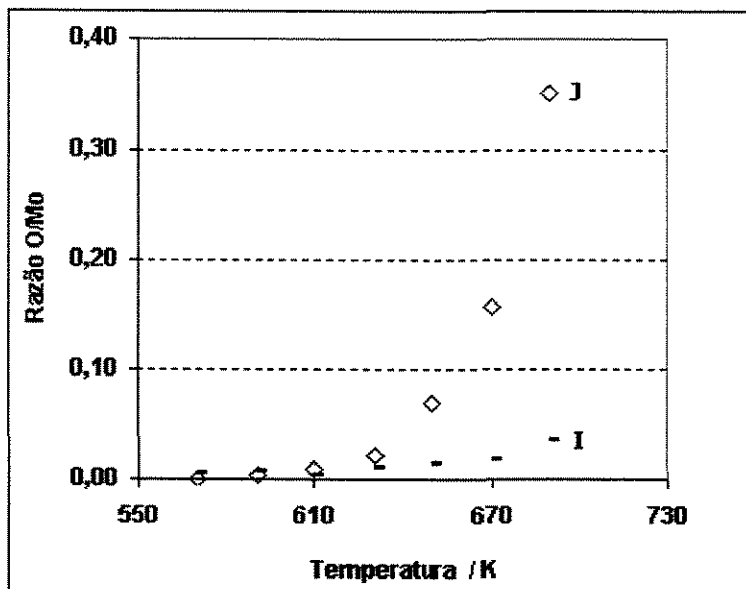


Figura 4.13. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (I) 3:1[Mg:Si]/1,675%Mo e (J) 3:1[Mg:Si]/4,825%Mo.

Um outro ponto que deve ser considerado é que a presença de óxidos básicos na formulação de catalisadores desse tipo facilita a formação de compostos básicos de óxido de molibdênio (WACHS *et al.*, 1991). Além disso, esses compostos básicos mostram-se termicamente estáveis, não apresentando qualquer modificação quando submetidos a tratamentos de hidratação/desidratação (BAÑARES *et al.*, 1994). Assim, analisando-se os dados graficados na Figura 4.14, os quais apresentam uma variação simultânea tanto da composição do suporte (2:1; 1:1; 1:3 [Mg:Si]) quanto do teor metálico (2,2; 0,1; 1,675% Mo), pode-se observar que o aumento nos valores da quantidade de O₂ adsorvida está



relacionado ao aumento da quantidade de sílica na formulação e não ao aumento do teor metálico, visto que os valores de razão O/Mo encontrados para 2:1[Mg:Si]/2,2%Mo e 1:1[Mg:Si]/0,1%Mo são praticamente iguais e da ordem de aproximadamente 0,04. Essas observações estão de acordo com aquelas encontradas por Wachs (WACHS *et al.*, 1991) a respeito da possível formação de compostos básicos de óxidos de molibdênio quando os mesmos participam da formulação dos catalisadores, reduzindo desta forma a quantidade de sítios ativos para a reação de redução/oxidação da superfície do catalisador com H_2/O_2 .

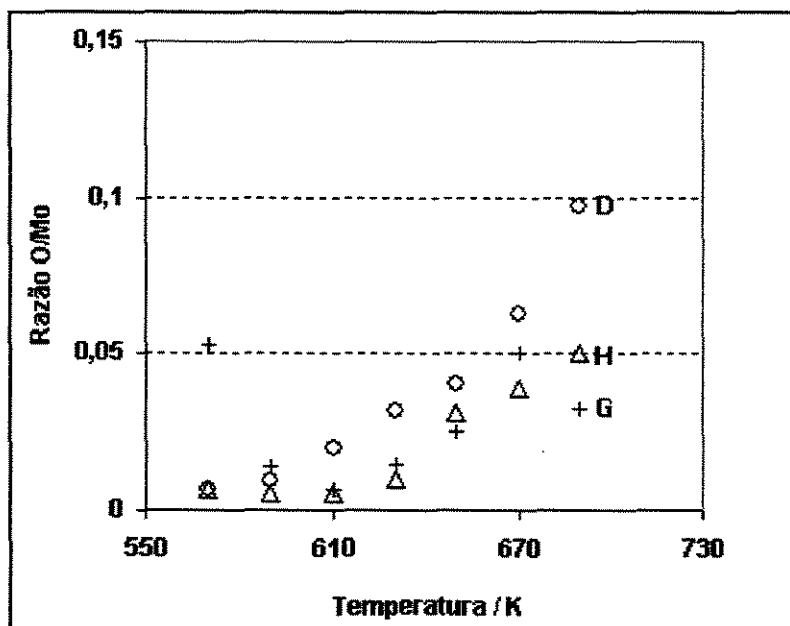


Figura 4.14. Comportamento da razão O/Mo dos catalisadores (G) 1:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (H) 2:1[Mg:Si]/2,2%Mo; (D) 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo.

Os resultados obtidos a partir da realização das análises em uma única temperatura (630 K), definida previamente como ótima para adsorção seletiva de O_2 , podem ser conferidos na Tabela 4.4. Tais resultados são utilizados nos cálculos de obtenção dos valores de razão O/Mo dos referidos catalisadores, apresentados nas tabelas de taxa de reação.



Tabela 4.4. Adsorção seletiva de O₂ para os catalisadores de molibdênio (Mo).

Mg:Si	% Mo	Adsorção de O ₂ / cm ³ g ⁻¹
0:1	0,00	0,012
	0,10	0,000
	3,25	0,207
	6,40	1,078
1:0	0,00	0,039
	0,10	0,010
	3,25	0,077
	6,40	0,085
1:1	0,00	0,005
	0,10	0,007
1:2	0,00	0,013
	0,10	0,005
	6,40	0,665
1:3	0,00	0,011
	1,67	0,075
2:1	0,00	0,012
	2,20	0,039
3:1	0,00	0,000
	1,67	0,019
	4,82	0,123



Pode-se observar, a partir dos resultados apresentados anteriormente que para todas amostras com qualquer teor de Mg, o volume de O_2 adsorvido seletivamente é praticamente constante, com uma variação insignificante em relação ao volume observado para a amostra 0:1(Mg:Si)/6,4%Mo. Essa uniformidade dos valores pode ser justificada por uma possível interação entre os átomos de Mg e Mo, formando assim, alguma espécie de molibdato de magnésio e com isso acontecendo uma possível diminuição dos sítios expostos à reação de redução/oxidação da superfície com o H_2/O_2 . Alguns autores (BAÑARES *et al.*, 1994; TRIFIRÒ, 1998) sugeriram que fortes interações podem ser observadas entre o Mo e os elementos químicos pertencentes ao grupo dos alcalinos ou alcalinos terrosos. Outra possibilidade é que a temperatura de 630 K não seja suficiente para se reduzir a superfície do óxido de molibdênio ou para a adsorção de O_2 .

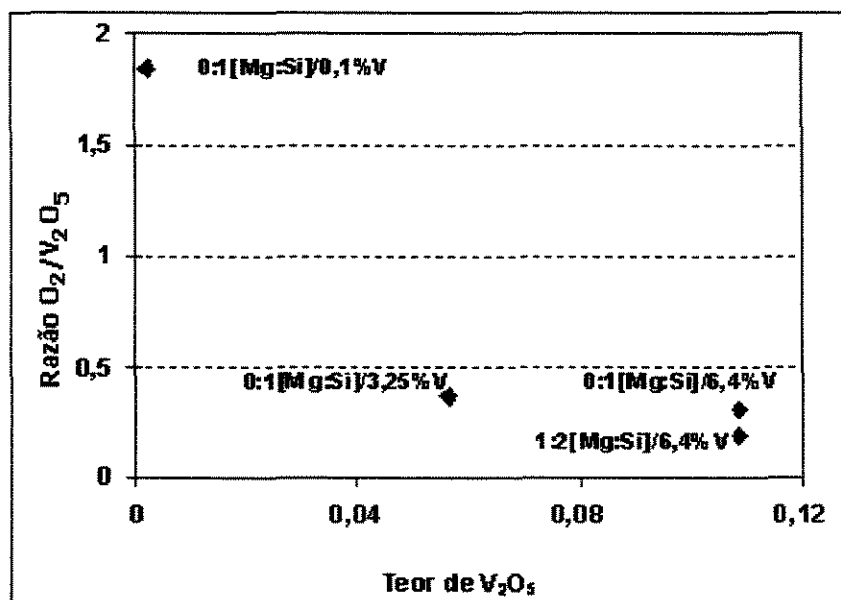
Com base nos resultados apresentados na literatura (OYAMA *et al.*, 1989) para a determinação dos sítios ativos presentes nos catalisadores V_2O_5/SiO_2 utilizando a técnica de adsorção seletiva de O_2 , foram realizados ensaios referentes a essa técnica para os catalisadores de vanádio estudados neste trabalho na temperatura de 640 K, visto que acima desta pode ocorrer a redução dos retículos cristalinos, o que ocultaria a real contagem dos mesmos. Os resultados obtidos podem ser conferidos na Tabela 4.5, apresentada a seguir.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16, pode-se verificar que o comportamento das razões O_2/V_2O_5 dos catalisadores considerados em relação à variação do teor de V_2O_5 e ao volume de O_2 quimissorvido é praticamente o mesmo, apresentando a seguinte ordem decrescente de razão O_2/V_2O_5 : 0:1[Mg:Si]0,1%V > 3,25%V > 6,4%V > 1:2[Mg:Si]6,4%V.

Tabela 4.5. Adsorção seletiva de O_2 para os catalisadores de $VO_x/MgO-SiO_2$.

Catalisador	Massa analisada / g	Volume quimissorvido $O_2 / cm^3 g_{cat}^{-1}$	Teor ⁽¹⁾ V_2O_5	Moléculas expostas V_2O_5	Moléculas totais V_2O_5	Razão O_2/V_2O_5
1:2[Mg:Si]	1,039	0,110	-	-	-	-
0:1[Mg:Si]	1,014	0,156	-	-	-	-
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,505	2,622	0,108	$3,40e^{+19}$	$1,81e^{+20}$	0,187
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,386	0,562	0,001	$4,20e^{+18}$	$2,28e^{+18}$	1,845
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,507	2,727	0,056	$3,50e^{+19}$	$9,49e^{+19}$	0,368
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,509	4,284	0,108	$5,64e^{+19}$	$1,83e^{+20}$	0,307

(1) - fração mássica

Figura 4.15. Comportamento da razão O_2/V_2O_5 dos catalisadores de $VO_x/MgO-SiO_2$.

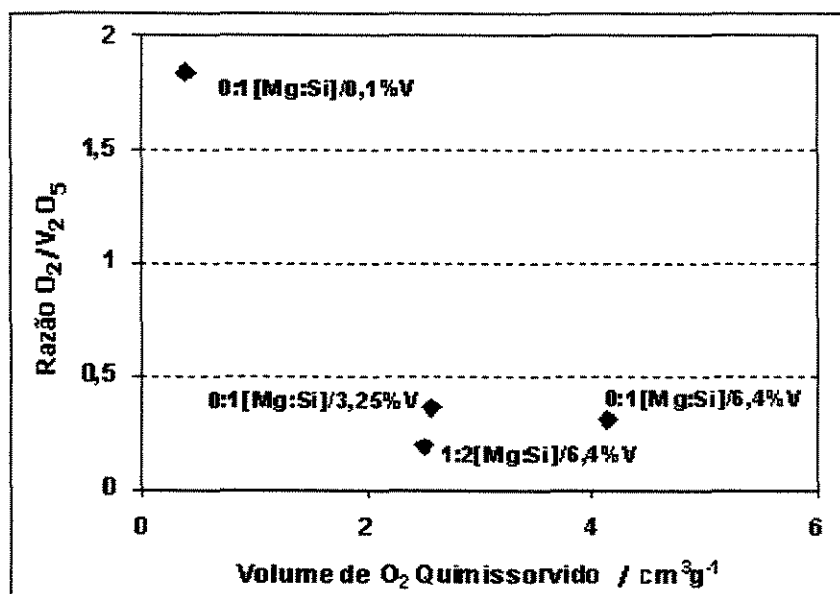


Figura 4.16. Comportamento da razão O_2/V_2O_5 dos catalisadores de $VO_x/MgO-SiO_2$ com a variação de volume de O_2 quimissorvido.

Assim, as superfícies dos catalisadores 0:1[Mg:Si]3,25%V, 6,4%V e 1:2[Mg:Si]6,4%V têm uma razão O_2/V_2O_5 igual a 20, 17 e 10% daquela do catalisador 0:1[Mg:Si]0,1%V, respectivamente. Esse resultado está relacionado com o efeito do aumento do teor de V_2O_5 na formação de espécies isoladas na superfície dos sólidos, as quais são responsáveis pela atividade dos mesmos nas reações de redução/oxidação com H_2/O_2 .



4.2. Reação de oxidação parcial de metano

4.2.1. Testes preliminares

4.2.1.1. Ensaio em Branco

Realizaram-se ensaios sem catalisador nas temperaturas de 793, 813, 823, 833, 843, 863 K nas mesmas condições dos ensaios catalíticos, verificando-se que as conversões de metano (CH_4) e de oxigênio (O_2) são menores do que 0,1% e não precisam ser consideradas nos valores obtidos nas reações catalíticas.

4.2.2. Testes catalíticos

4.2.2.1. Temperatura de Reação

Inicialmente, foram realizadas reações com todos os catalisadores de $\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ e $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ a 843 K e nas demais condições mencionadas anteriormente, com a finalidade de verificar os fluxos e temperaturas onde o rendimento dos produtos de interesse (CH_2O e CH_3OH) fosse máximo. A partir desses experimentos, observou-se que apenas oito catalisadores mostraram-se ativos para a reação de oxidação de metano nestas condições, a saber, 0:1[Mg:Si]0,1; 3,25; 6,4%Mo; 1:3[Mg:Si]1,675%Mo; 0:1[Mg:Si]0,1; 3,25; 6,4%V e 1:2[Mg:Si]6,4%V. Além disso, observou-se ainda que um tempo reacional de duas horas para os sólidos de Mo, e quatro horas para os sólidos de V, era suficiente para que os compostos envolvidos apresentassem comportamento estável.

4.2.2.2. Pressão de Reação

O aumento da pressão total do sistema não exerce influência significativa no rendimento dos produtos da reação (CH_2O e CH_3OH) de oxidação do metano, principalmente no que se refere ao CH_2O (BAÑARES *et al.*, 1993; PARMILIANA *et al.*,



1997; SPENCER, 1988). No entanto, um aumento pronunciado do rendimento de CO é observado sugerindo que a oxidação de metano seja favorecida pelo aumento de pressão no sistema. O aumento do rendimento de CO₂ com o aumento de pressão não é muito significativo. Assim, esse estudo foi realizado à pressão atmosférica.

4.2.2.3. Efeito da Difusão Externa

De acordo com os estudos sobre difusividade em sólidos porosos (óxidos porosos) realizados por Faraldos *et al.* (1996), os fenômenos físicos de difusão externa provêm da transferência de massa da corrente gasosa aos sítios ativos da superfície catalítica e, portanto, caso esses fenômenos sejam etapas controladoras da velocidade global da reação, torna-se necessário determinar as condições experimentais em que se minimize os efeitos de difusão. Com a finalidade de verificar a existência desses efeitos, foram realizados experimentos de atividade catalítica variando-se a massa de catalisador e o fluxo de alimentação de reagentes.

A partir dos resultados obtidos nesses testes não se observaram variações significativas nas conversões de CH₄ e de O₂, sugerindo-se que a velocidade global da reação não é controlada pela difusão externa.

Assim, com base nesses resultados foram realizadas reações para cada um dos catalisadores em um intervalo de temperatura entre 823 e 863 K, para os sólidos contendo Mo e entre 723 e 853 K, para aqueles contendo V, variando-se a temperatura em 20° a cada duas horas (MoO_x/MgO-SiO₂) e a cada quatro horas (VO_x/MgO-SiO₂), e nas razões CH₄:O₂ de 7, 9, 11. Esses experimentos foram realizados com a finalidade de determinar o comportamento da atividade catalítica desses sólidos com a variação de temperatura, uma vez que muitos dos estudos realizados e apresentados na literatura consultada demonstraram uma certa ambigüidade na convergência de valores.



4.2.2.4. Reações consideradas

Conforme a identificação e a quantificação cromatográfica foram observados os seguintes produtos nas reações: CH₂O, H₂O, CH₃OH, CO, CO₂. Assim, tornou-se possível avaliar quais os produtos formados para cada reação e baseado na literatura, verificar se há ou não analogia entre esses resultados e aqueles obtidos pelos autores consultados.

As reações apresentadas na literatura para a formação desses produtos são:



A seguir serão apresentadas as reações resultantes em cada temperatura e razão CH₄:O₂ utilizadas para os catalisadores de Mo e V.

A ocorrência simultânea de todas as reações foi verificada somente para o catalisador 0:1[Mg:Si]/6,4%V nas temperaturas 813 e 823 K e razão CH₄:O₂ = 11 (Tabela 4.7).



Tabela 4.6. Reações observadas para os catalisadores de molibdênio

Catalisador	T / K	Reações resultantes		
		Razão 11	Razão 9	Razão 7
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	823	37	37	37
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	843	37; 39	37; 40	37
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	863	37; 38	37; 40	37; 38
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	823	37	40	37
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	843	37; 39	37; 38	37
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	863	37; 38; 40	37; 38; 40	37; 38; 40
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	823	37	37; 38	37
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	843	37	37; 38	37; 38
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	863	37	37; 38	37; 38; 40
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	823	-	37; 38	40
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	843	37	37; 38	40
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	863	37	37; 38	40

**Tabela 4.7.** Reações observadas para os catalisadores de vanádio

Catalisador	T / K	Reações resultantes		
		Razão 11	Razão 9	Razão 7
0:1[Mg:Si]/0,1%V	793	37	37	37
0:1[Mg:Si]/0,1%V	813	37	37	37; 38
0:1[Mg:Si]/0,1%V	823	37; 38	37	37; 38
0:1[Mg:Si]/3,25%V	793	37; 38	37; 38; 40	37; 38; 40
0:1[Mg:Si]/3,25%V	813	37; 38; 40	37; 38; 40	37; 38; 40
0:1[Mg:Si]/3,25%V	823	37; 38; 40	37; 38; 40	37; 38; 40
0:1[Mg:Si]/6,4%V	793	37; 38; 39	37; 40	37; 38; 40
0:1[Mg:Si]/6,4%V	813	37 a 40	37; 38; 40	37; 38; 40
0:1[Mg:Si]/6,4%V	823	37 a 40	37; 38; 40	37; 38; 40
1:2[Mg:Si]/6,4%V	793	37; 38; 40	-	40
1:2[Mg:Si]/6,4%V	813	37; 38; 40	37; 38; 40	40
1:2[Mg:Si]/6,4%V	823	37; 38; 40	37; 38; 40	40



4.3. Seletividade dos catalisadores de Mo

São apresentados abaixo os gráficos relativos a influência da variação da temperatura sobre a conversão de O_2 para os catalisadores de Mo, nas diferentes razões molares $CH_4:O_2$ estudadas (11, 9 e 7).

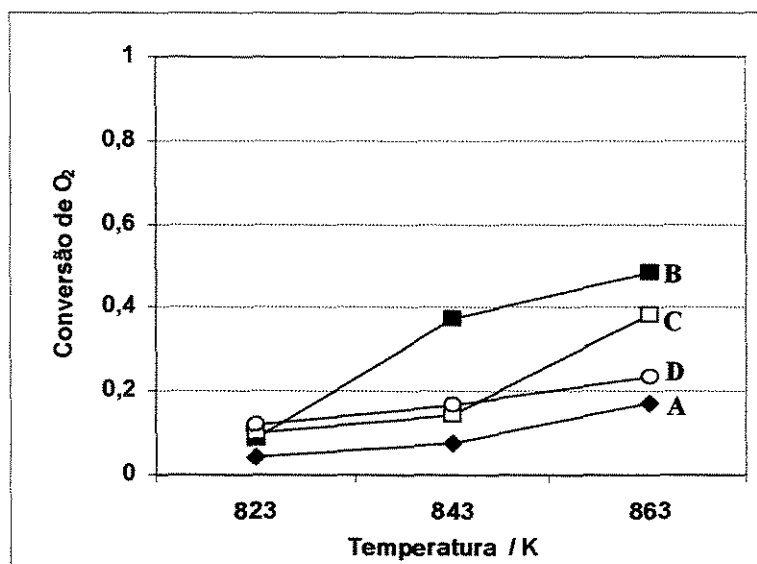


Figura 4.17. Influência da temperatura de reação na conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; ($CH_4:O_2 = 11$).

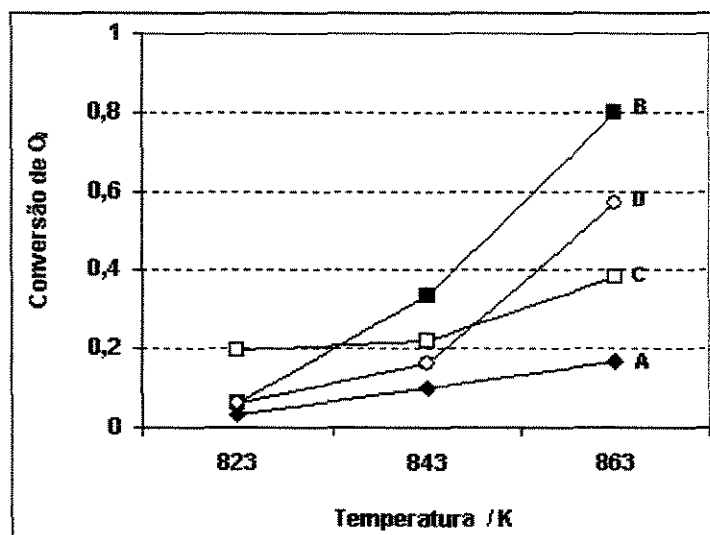


Figura 4.18. Influência da temperatura de reação na conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; ($CH_4:O_2 = 9$).

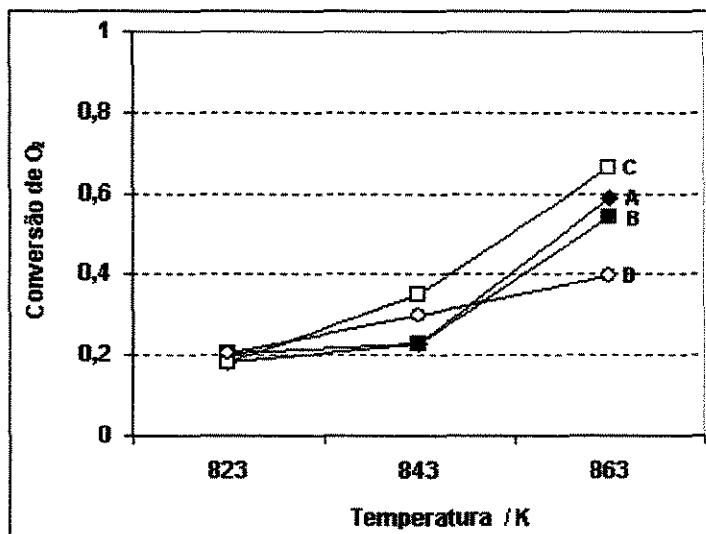


Figura 4.19. Influência da temperatura de reação na conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; ($CH_4:O_2 = 7$).



Conforme os resultados apresentados nos gráficos de conversão de O_2 vs temperatura para os catalisadores de Mo nas diferentes razões molares $CH_4:O_2$ (11; 9; 7), usados nos ensaios de atividade, pode-se verificar que de uma maneira geral ocorre um aumento de conversão com o aumento da temperatura. Ainda a partir desses gráficos, considerando-se o mesmo suporte (0:1[Mg:Si]), observa-se um aumento da conversão de O_2 com o aumento do conteúdo superficial de metal, neste caso o Mo, obtendo-se a seguinte ordem crescente: 0,1%Mo < 6,4%Mo < 3,25%Mo, no que se refere as razões 11 e 9. Para a razão 7, essa ordem torna-se 0,1% = 3,25% < 6,4%.

Os resultados obtidos para as razões molares 11 e 9, demonstram que a superfície do catalisador 0:1[Mg:Si]3,25% é mais influenciada pela variação da temperatura em relação ao catalisador 0:1[Mg:Si]6,4%, o que possivelmente pode estar relacionada com as espécies formadas nessas superfícies catalíticas. No entanto, com a técnica de adsorção seletiva de O_2 foi observado que os resultados mais confiáveis foram aqueles com maiores teores metálicos, por esses proporcionarem uma maior contagem de sítios ativos, não implicando no real comportamento de dispersão para tais sólidos.

Como o fluxo de O_2 é maior na razão molar 7, promove-se desta forma uma maior oxidação da superfície catalítica, tornando-a mais susceptível de reação, o que pode ser melhor observado nos sólidos com maiores teores metálicos, neste caso, o 0:1[Mg:Si]6,4%.

Analisando-se os gráficos de Seletividade vs Conversão de O_2 , apresentados a seguir, para os catalisadores de Mo, especificamente os catalisadores 0:1[Mg:Si]0,1% e 3,25%Mo (razão molar de 11); 0:1[Mg:Si]0,1% e 6,4%Mo (razão molar de 9) e 0:1[Mg:Si]0,1%; 3,25% e 6,4%Mo (razão molar de 7), pode-se observar que a seletividade a CH_2O decresce com o aumento da conversão de O_2 , verificando-se altas seletividades a CH_2O a baixos valores de conversão de O_2 . Tal comportamento na análise dos perfis de seletividade do CH_2O , sugere que esse composto é um componente primário da reação de oxidação parcial do metano.

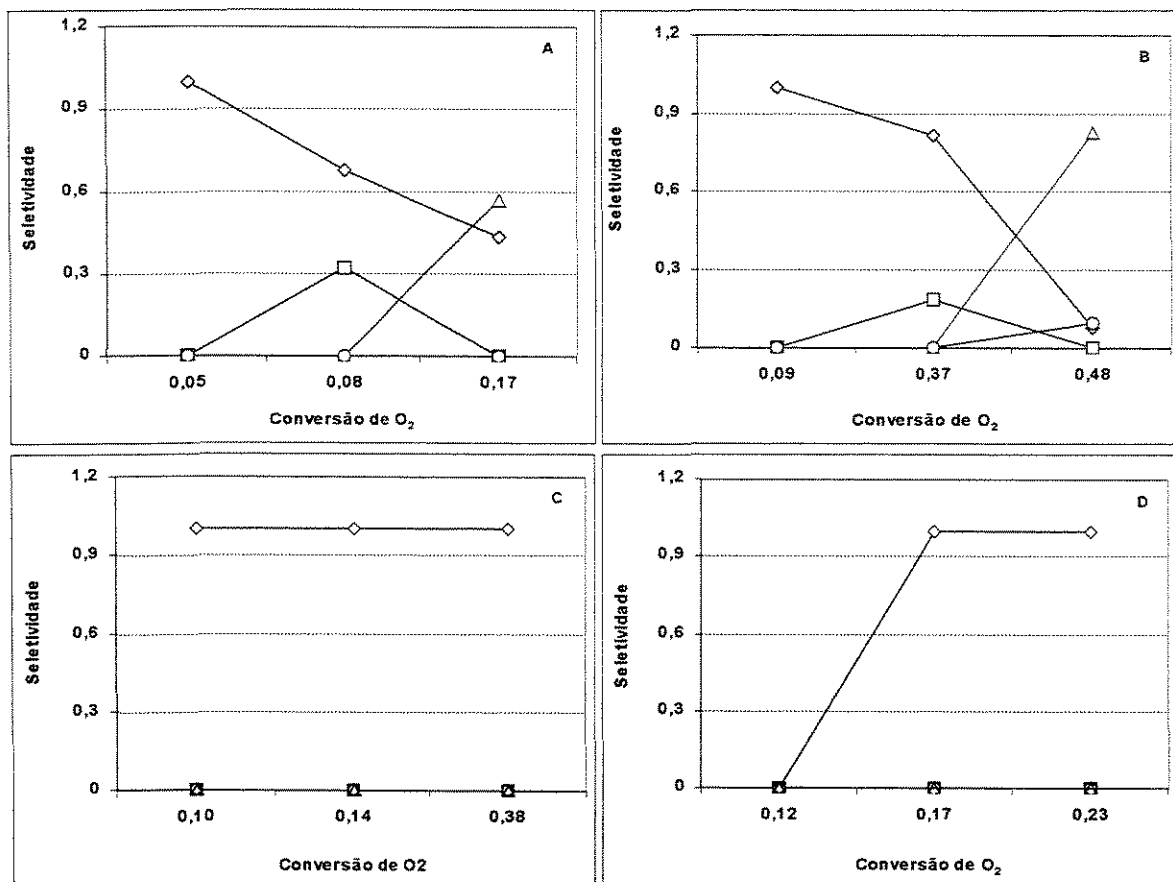


Figura 4.20. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH₃OH ($\square$); CO (Δ); CO₂ (O) vs conversão de O₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH₄:O₂ = 11).

Nos gráficos onde o CO apresenta valores de seletividade iguais a zero em valores baixos de conversão de O₂, com sucessivo aumento à medida que os valores de conversão aumentam (0:1[Mg:Si]/0,1%; 3,25%Mo na razão molar de 11; 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo na razão de 9; 0:1[Mg:Si]/0,1%; 3,25%; 6,4%Mo na razão molar de 7), pode-se sugerir que o CO seja um produto secundário, originado da oxidação de CH₂O. Nos demais catalisadores, observa-se que os mesmos não apresentaram seletividade para o CO, exceto o 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo na razão molar 9, onde o primeiro se mostrou



nitidamente formado a partir do CH_2O , visto que o comportamento da curva obtida por sua respectiva seletividade, variando-se a conversão, é oposta à curva da seletividade do CH_2O , isto é, quando o CH_2O decresce ocorre um aumento imediato do componente CO. O catalisador 1:3[Mg:Si]1,6%Mo na razão molar de 9 se apresentou seletivo para o CO com valores de seletividade constante e igual a 1, não se apresentando favorável à formação de nenhum outro produto, podendo-se considerar neste caso, a possível formação de estruturas de molibdatos de Mg na superfície de tal catalisador, as quais diminuem a quantidade de O_2 redutível disponível na superfície catalítica para a reação em estudo (BAÑARES *et al.*, 1994), favorecendo a oxidação do CH_4 via fase gasosa.

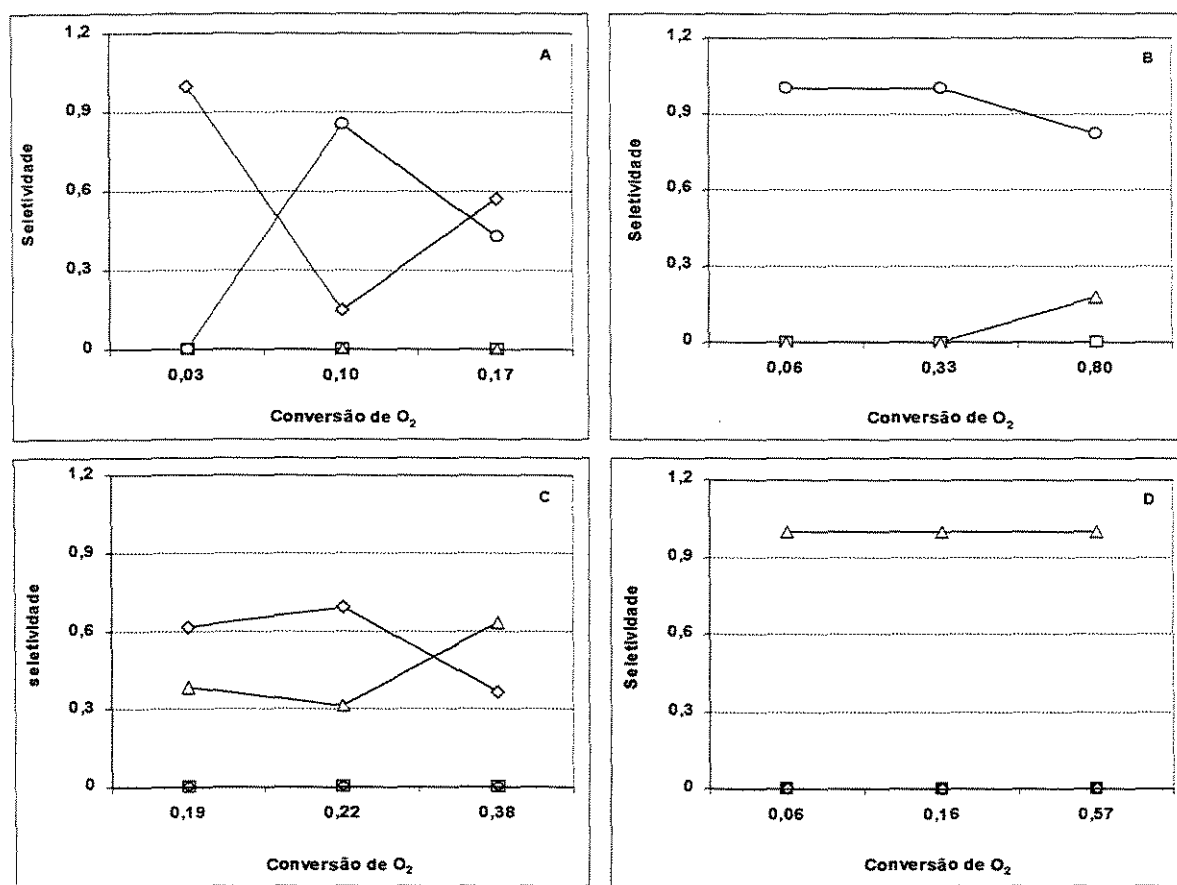


Figura 4.21. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH_3OH ($\square$); CO (Δ); CO_2 (O) vs conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9$).



A análise da formação do CO_2 torna-se um pouco complexa, pois ora este componente apresenta comportamento de produto primário ora de produto secundário, o que se encontra de acordo com a literatura, a qual sugere que sua formação possa estar diretamente relacionada com a oxidação do metano a CO_2 . Neste caso o CO_2 é um produto primário, mas pode ser também oriundo da oxidação do CO ou até da reação de gás d'água ("water-gas shift" - WGS) do CO, neste caso um produto secundário (BAÑARES *et al.*, 1993).

Observando-se desta forma que tal componente apresenta um ligeiro aumento em sua seletividade à medida que a conversão de O_2 aumenta (0:1[Mg:Si]3,25%Mo na razão molar de 11; 0:1[Mg:Si]3,25% e 6,4%Mo na razão molar de 7), apresentando um comportamento de produto secundário. Nos catalisadores 0:1[Mg:Si]0,1% e 3,25%Mo na razão molar de 9, torna-se evidente que a formação deste componente seja a partir do consumo de CH_2O , no primeiro caso, e a partir do CO, no segundo caso. Observa-se ainda que o catalisador 1:3[Mg:Si]1,6%Mo na razão molar 7 foi altamente seletivo a esse componente uma vez que não houve formação de nenhum outro produto, podendo-se considerar a mesma justificativa observada para tal catalisador na razão molar 9.

Os únicos catalisadores que apresentaram seletividade para o CH_3OH foram 0:1[Mg:Si]0,1% e 3,25%Mo. O primeiro apresentou seletividade de 32% para uma conversão de O_2 de 7% e o segundo, uma seletividade de 18% para uma conversão de O_2 igual a 37%, confirmando-se a observação verificada na literatura, isto é, para a formação deste produto são necessários teores moderados de óxidos metálicos, os quais são responsáveis por uma superfície com espécies isoladas de $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$, mais dispersas (BAÑARES *et al.*, 1994).

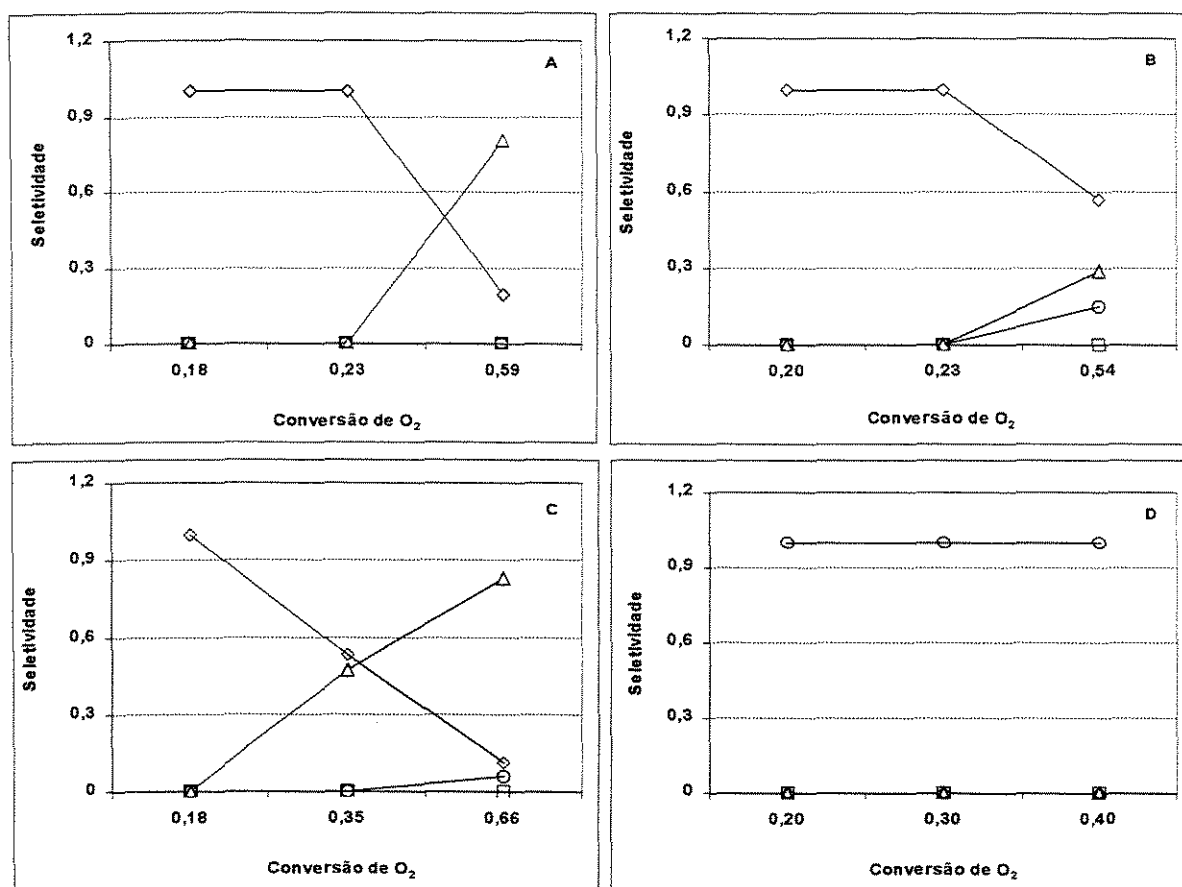


Figura 4.22. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH₃OH ($\square$); CO (Δ); CO₂ (O) vs conversão de O₂ para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo; (CH₄:O₂ = 7).



4.4. Seletividade dos catalisadores de V

Os gráficos referentes ao comportamento da conversão de O_2 resultante da variação de temperatura reacional para os catalisadores de V, nas três razões molares testadas (11, 9, 7), são apresentados a seguir.

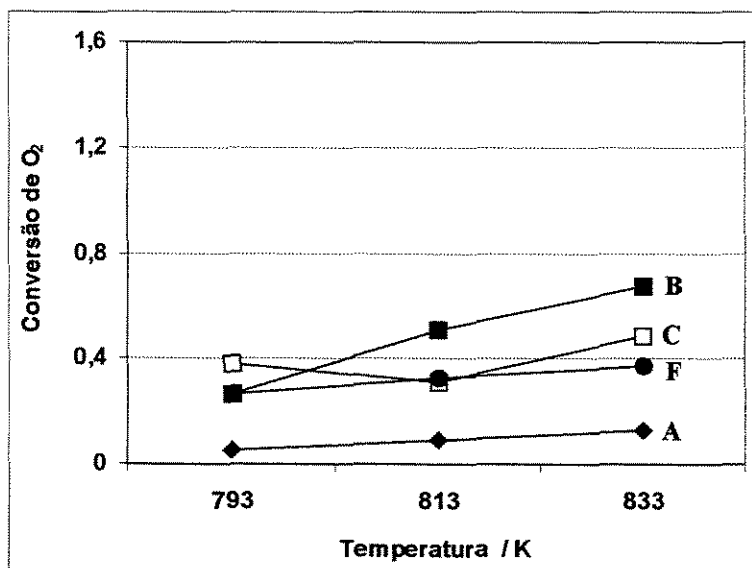


Figura 4.23. Influência da temperatura de reação na conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; ($CH_4:O_2 = 11$).

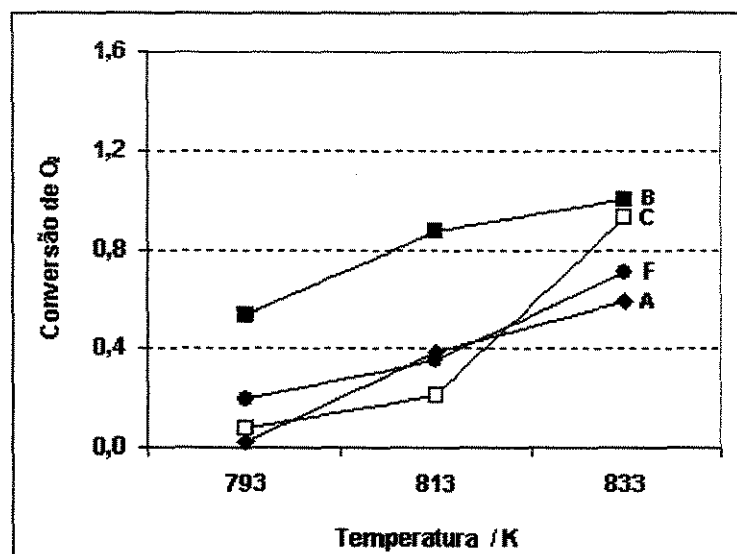


Figura 4.24. Influência da temperatura de reação na conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; ($CH_4:O_2 = 9$).

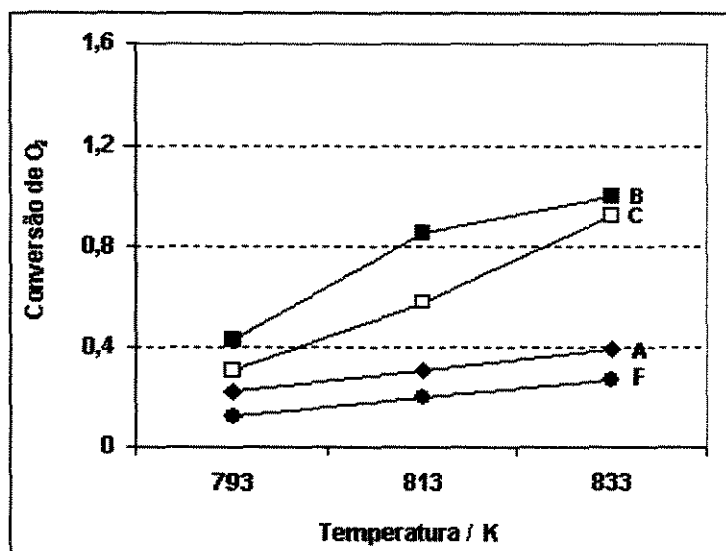


Figura 4.25. Influência da temperatura de reação na conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; ($CH_4:O_2 = 7$).



Pode-se observar a partir dos resultados representados pelos gráficos de conversão de O_2 vs temperatura para os catalisadores de V, novamente, um aumento da conversão de O_2 com o aumento da temperatura. Observando-se que o aumento da conversão de O_2 com o aumento do conteúdo superficial de metal pode ser traduzido, praticamente, pela seguinte ordem de reatividade: $0:1[Mg:Si]3,25\% > 6,4\% > 0,1\%$, para o mesmo suporte, apresentando-se uma exceção no caso da razão molar 9, onde o catalisador $0:1[Mg:Si]0,1\%$ mostra uma momentânea sobreposição em relação ao catalisador $0:1[Mg:Si]6,4\%$, na temperatura de 813 K.

Analisando-se os gráficos de Seletividade vs Conversão de O_2 , apresentados a seguir, para os catalisadores de V na razão molar de 11, observa-se que para o catalisador $0:1[Mg:Si]0,1\%V$ a seletividade de CH_2O diminui com o aumento da seletividade do CO, indicando desta forma que o CH_2O é um produto primário que se decompõe a CO, produto secundário.

Os catalisadores $0:1[Mg:Si]3,25\%$ e $6,4\%V$, nesta mesma razão, apresentaram comportamentos semelhantes, pois se observa a formação, em pequena escala, do componente CO_2 , que a valores baixos de conversão de O_2 apresenta seletividade zero, sofrendo um aumento insignificante com a variação de conversão de O_2 , sugerindo-se um comportamento de produto secundário, o que pode ser justificado pela possível conversão de parte do CO formado através da oxidação do CH_2O . Observando-se ainda que o catalisador $0:1[Mg:Si]6,4\%V$ apresentou seletividade para o componente CH_3OH , em torno de 5%. O resultado apresentado pelo catalisador $1:2[Mg:Si]6,4\%V$ demonstra a formação de CO e um decréscimo na seletividade do CO_2 .

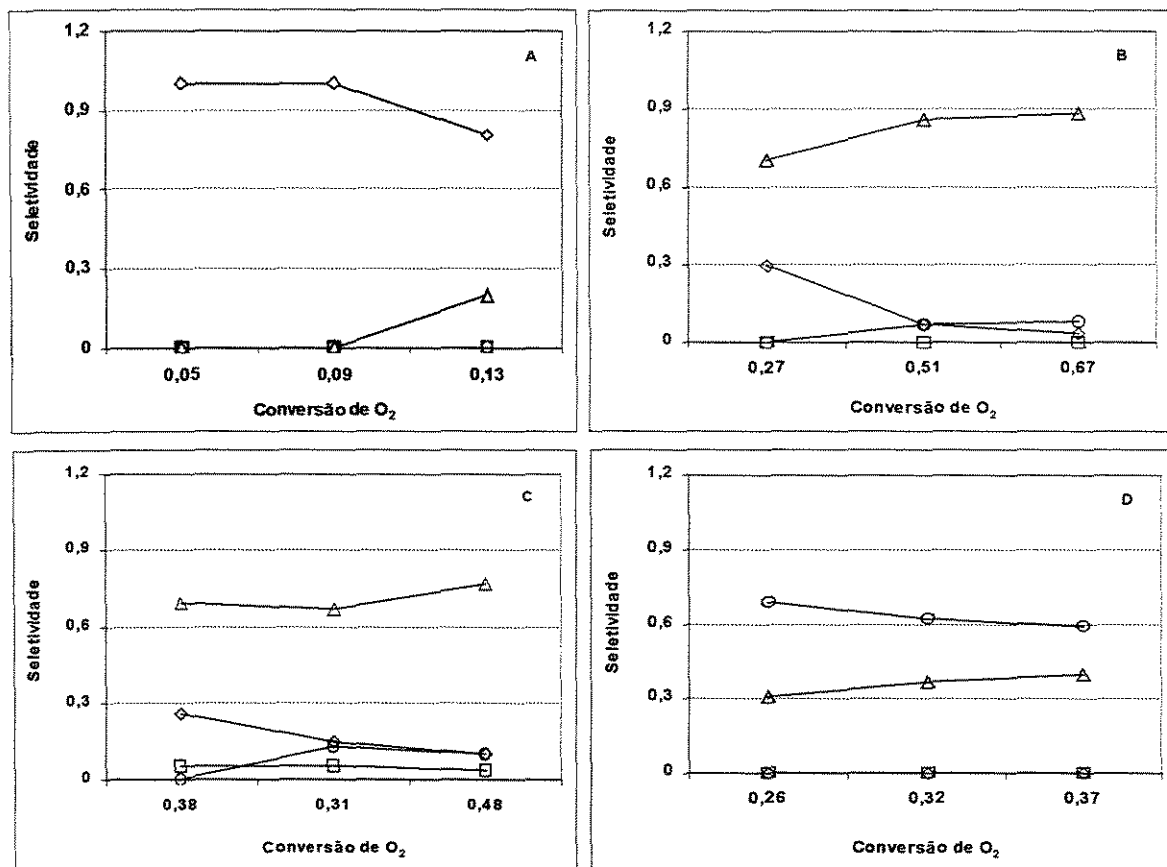


Figura 4.26. Seletividade para HCHO (◇); CH_3OH (□); CO (Δ); CO_2 (O) vs conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; ($CH_4:O_2 = 11$).

Conforme os gráficos referentes à razão molar 9, observa-se que o catalisador 0:1[Mg:Si]/0,1%V se mostrou altamente seletivo, uma vez que apresentou apenas CH_2O como produto e com seletividade constante e igual a 1, em todas conversões de O_2 . Observa-se que a superfície do catalisador 0:1[Mg:Si]/3,25%V proporcionou a conversão do CO em CO_2 , um comportamento de produto secundário.



O catalisador 0:1[Mg:Si]6,4%V se mostrou seletivo para o componente CO, apresentando a sua formação através da oxidação do CH_2O , e também seletivo a CO_2 , sendo que o comportamento gráfico da formação deste componente demonstra um comportamento de produto primário, uma vez que os valores de seletividade para esse componente não sofreram variações significantes com o aumento da conversão de O_2 . O catalisador 1:2[Mg:Si]6,4% demonstra a conversão de parte do CO em CO_2 .

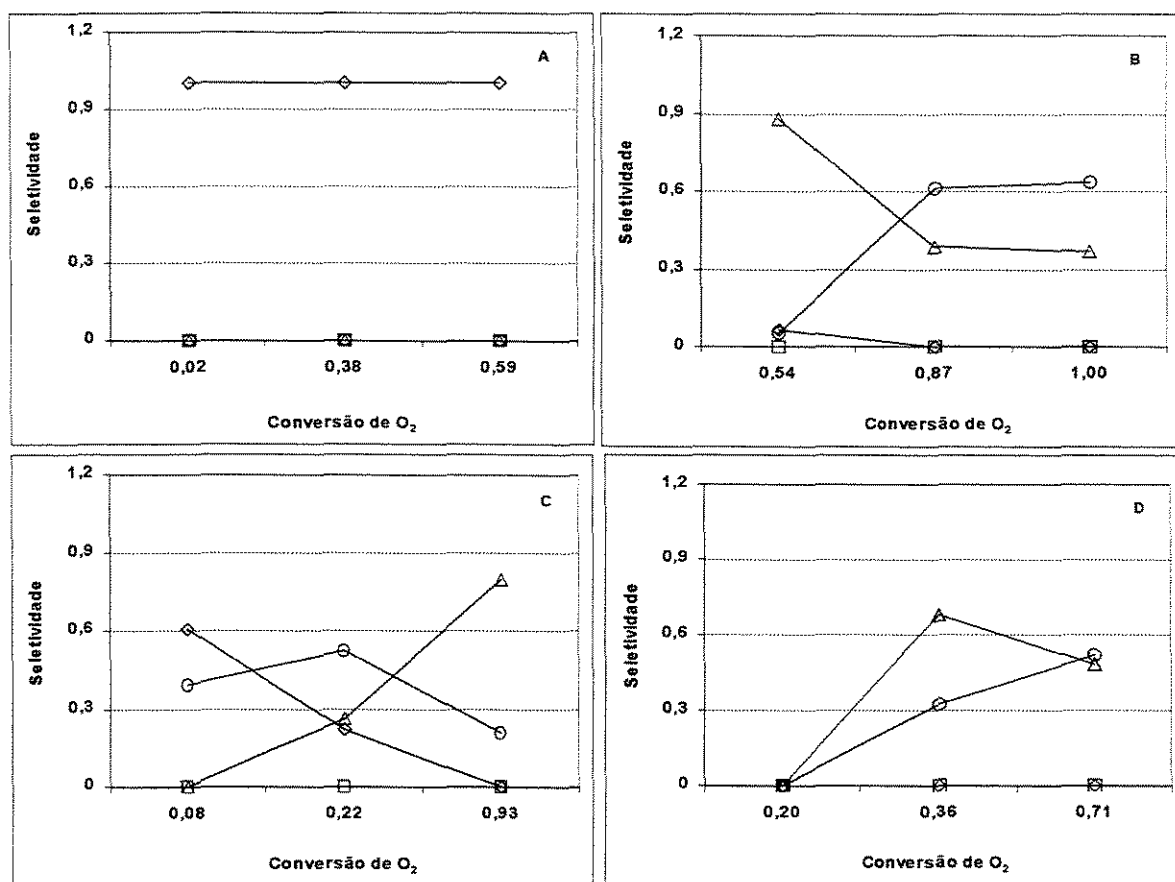


Figura 4.27. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH_3OH ($\square$); CO (Δ); CO_2 (O) vs conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9$).

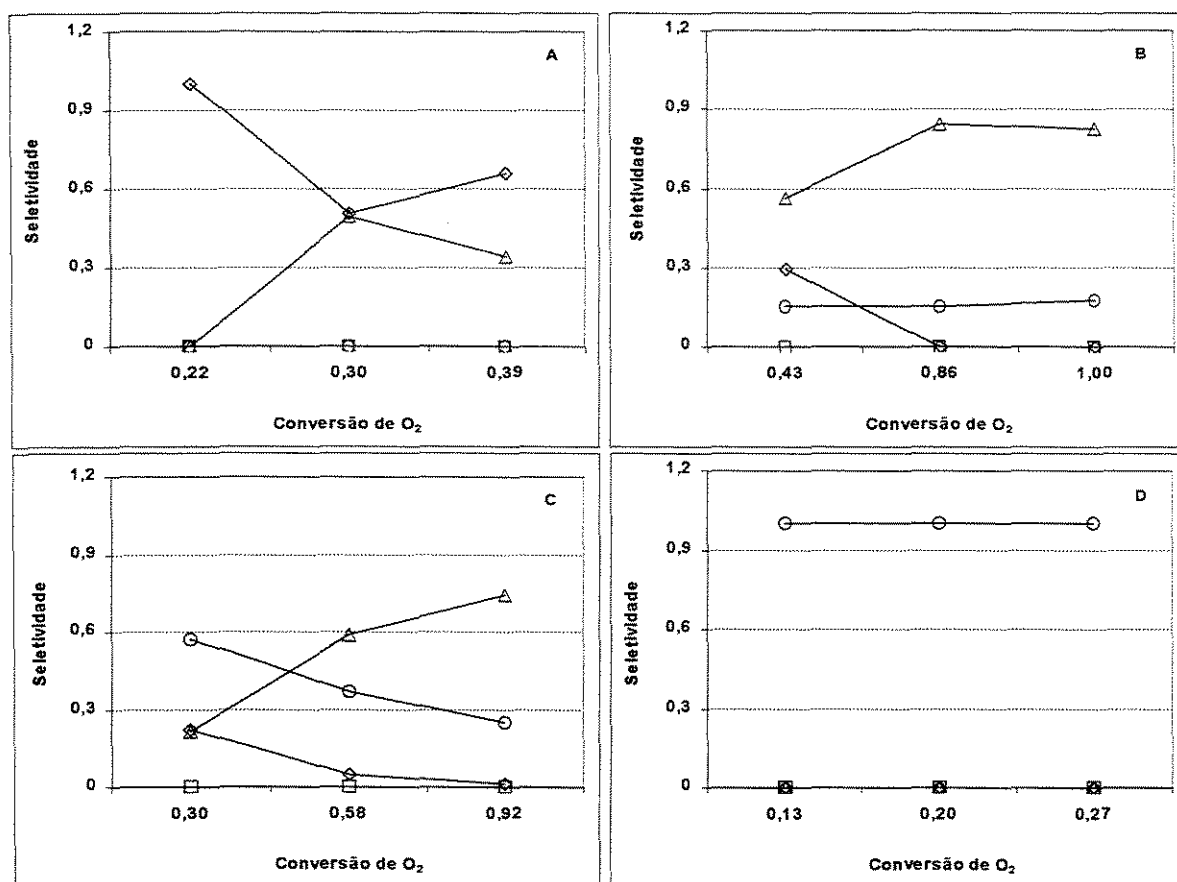


Figura 4.28. Seletividade para HCHO ($\diamond$); CH_3OH ($\square$); CO (Δ); CO_2 (O) vs conversão de O_2 para os catalisadores (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V e (F) 1:2[Mg:Si]/6,4%V; ($CH_4:O_2 = 7$).

Os perfis de seletividades na razão molar 7 para os catalisadores 0:1[Mg:Si]0,1%; 3,25% e 6,4%V demonstram graficamente um comportamento de conversão direta do CH_2O em CO, sendo que para o segundo e terceiro catalisador, observa-se ainda a formação do componente CO_2 através da oxidação do metano, ou seja, nos catalisadores considerados, o CH_2O é um produto primário, o componente CO é um produto secundário e o CO_2 é um produto primário. O catalisador 1:2[Mg:Si]6,4%V se apresentou altamente seletivo a CO_2 , pois a formação de nenhum outro produto foi verificada.



A respeito do comportamento da seletividade do catalisador 1:2[Mg:Si]6,4%V, pode-se considerar a mesma justificativa mencionada para o catalisador 1:3[Mg:Si]1,6%Mo nas razões molares de 9 e 7, isto é, a formação de molibdatos e vanadatos alcalinos (Mg) favorecem a oxidação total de CH₄ via fase gasosa.

Esses resultados indicam que as espécies de Mo e V, altamente dispersas na superfície da sílica, são ativas para a reação de oxidação parcial do metano, confirmando os resultados obtidos por Bañares *et al.* (1993; 1994; 1995) e Parmaliana *et al.* (2000).

4.5. Cálculos cinéticos

4.5.1. Mecanismo de Reação

De acordo com as tendências dos perfis de seletividade *versus* conversão de O₂, para os catalisadores estudados, verificou-se concordância com o seguinte mecanismo proposto na literatura para a oxidação do metano na presença de O₂, sobre catalisadores MoO_x-SiO₂ e VO_x-SiO₂, respectivamente:





Considerando-se que a reação de oxidação do CH_4 a HCHO e a CO_2 é de primeira ordem com relação ao CH_4 , e de ordem zero com relação ao O_2 (SPENCER *et al.*, 1989; FARALDOS *et al.*, 1996), pode-se assumir a seguinte equação para a taxa global do consumo de CH_4 nas reações químicas mencionadas acima:

$$-r_{\text{CH}_4} = r_{\text{HCHO}} + r_{\text{CH}_3\text{OH}} + r_{\text{CO}_2} \quad (45)$$

$$-r_{\text{CH}_4} = k_1[\text{CH}_4] + k_3[\text{CH}_4] + k_4[\text{CH}_4] \quad (46)$$

$$-r_{\text{CH}_4} = (k_1 + k_3 + k_4)[\text{CH}_4] \quad (47)$$

Desconsiderando-se a pequena variação do número de mols, resultante da reação, o balanço de massa num reator diferencial isotérmico, pode ser dado pela seguinte equação:

$$\frac{(F_{A0}X_{\text{CH}_4})}{W} = (k_1 + k_3 + k_4)[(F_{A0}/v_0)(1 - X_{\text{CH}_4})] \quad (48)$$

Graficando-se o lado esquerdo da equação (48) contra $[(F_{A0}/v_0)(1 - X_{\text{CH}_4})]$ para cada temperatura, obtém-se retas cujos coeficientes angulares correspondem a $(k_1 + k_3 + k_4)$ para as respectivas temperaturas. As retas obtidas para cada temperatura, confirmam que a oxidação do CH_4 é de fato uma reação de primeira ordem com relação a esse reagente.

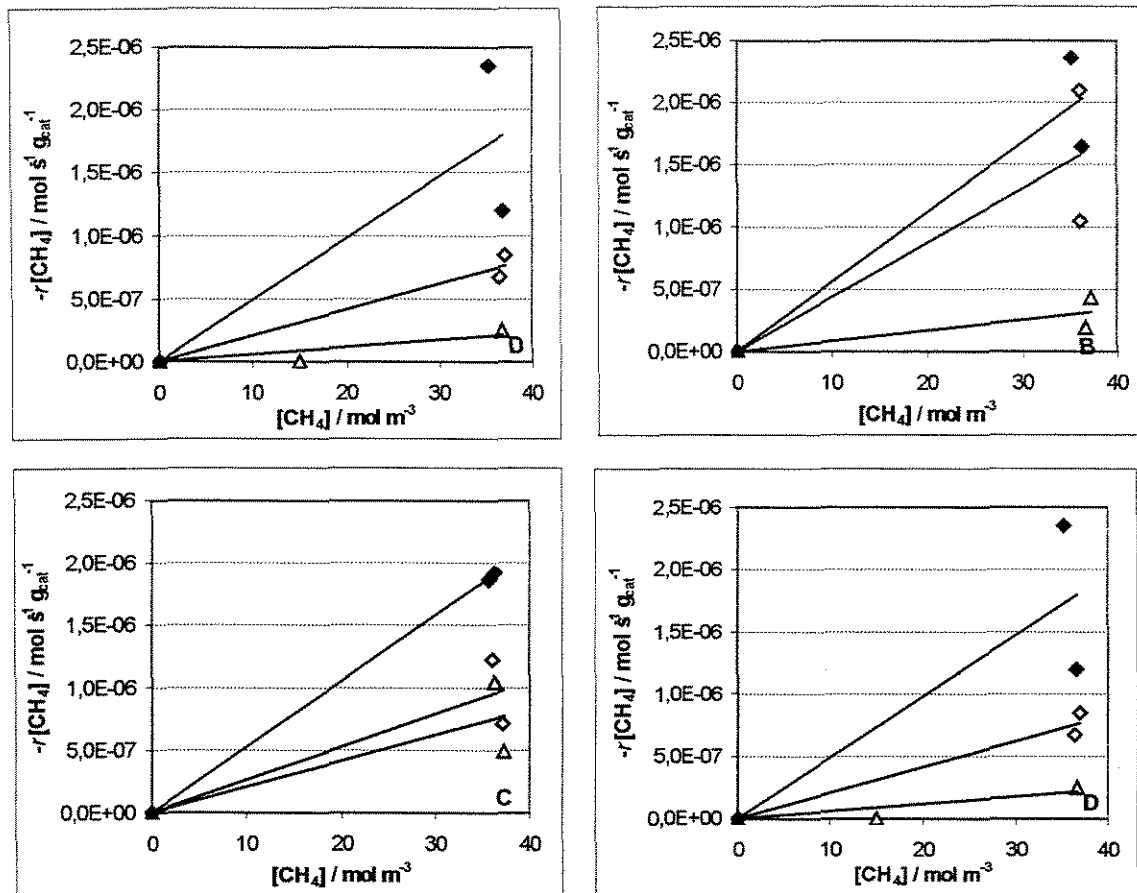


Figura 4.29. Constantes de velocidade ($k_1 + k_2 + k_4$) baseadas na equação (48). Onde: (Δ) 823 K, ($\diamond$) 843 K, ($\blacklozenge$) 863 K. (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo (Δ) $y = 86E^{-09}x$, $R^2 = 0,6995$, ($\diamond$) $y = 4E^{-08}x$, $R^2 = 0,747$, ($\blacklozenge$) $y = 6E^{-08}x$, $R^2 = 0,8959$. (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo (Δ) $y = 6E^{-09}x$, $R^2 = 0,9864$, ($\diamond$) $y = 1E^{-08}x$, $R^2 = 0,901$, ($\blacklozenge$) $y = 2E^{-08}x$, $R^2 = 0,9963$. (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo (Δ) $y = 2E^{-08}x$, $R^2 = 0,6959$, ($\diamond$) $y = 3E^{-08}x$, $R^2 = 0,8074$, ($\blacklozenge$) $y = 5E^{-08}x$, $R^2 = 0,9999$. (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo (Δ) $y = 6E^{-09}x$, $R^2 = 0,7848$, ($\diamond$) $y = 2E^{-08}x$, $R^2 = 0,9672$, ($\blacklozenge$) $y = 5E^{-08}x$, $R^2 = 0,7283$.

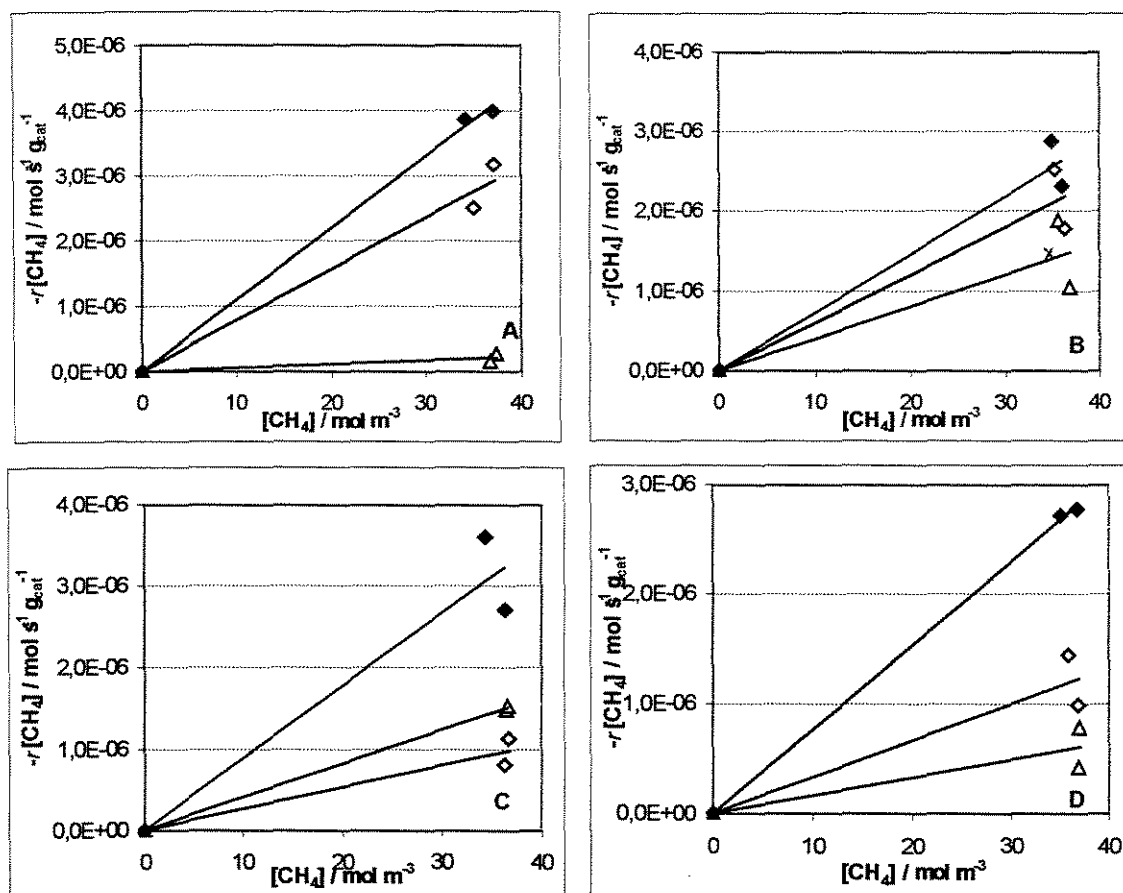


Figura 4.30. Constantes de velocidade ($k_1 + k_2 + k_4$) baseadas na equação (48). Onde: (Δ) 793 K, ($\diamond$) 813K, ($\blacklozenge$) 833 K. (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V ($\square$) $y = 6E^{-09}x$, $R^2 = 0,8109$, ($\diamond$) $y = 6 E^{-08}x$, $R^2 = 0,9777$, ($\blacklozenge$) $y = 1E^{-07}x$, $R^2 = 0,9983$. (B) 0:1[Mg:si]/3.25%V (Δ) $y = 4E^{-08}x$, $R^2 = 0,9864$, ($\diamond$) $y = 6E^{-08}x$, $R^2 = 0,90091$, ($\blacklozenge$) $y = 2E^{-08}x$, $R^2 = 0,9963$. (C) 0:1[Mg:Si]/6.4%V (Δ) $y = 4E^{-08}x$, $R^2 = 0,7781$, ($\diamond$) $y = 6E^{-08}x$, $R^2 = 0,9009$, ($\blacklozenge$) $y = 7E^{-08}x$, $R^2 = 0,9009$. (D) 1:3[Mg:Si]/1.6%V (Δ) $y = 3E^{-08}x$, $R^2 = 0,9293$, ($\diamond$) $y = 4E^{-08}x$, $R^2 = 0,9207$, ($\blacklozenge$) $y = 9E^{-08}x$, $R^2 = 0,92007$.



Segundo Smith (1970) as reações paralelas são melhor avaliadas através da relação entre a taxa de formação do produto desejável e a taxa global de consumo do reagente envolvido nas respectivas reações. Então, considerando-se as reações químicas (paralelas) apresentadas no mecanismo proposto, tem-se:

$$\frac{\frac{d[HCHO]}{d\tau}}{\frac{d[CH_4]}{d\tau}} = - \frac{k_1[CH_4]}{(k_1 + k_3 + k_4)[CH_4]} \quad (49)$$

$$d[HCHO] = - \frac{k_1}{(k_1 + k_3 + k_4)} d[CH_4] \quad (50)$$

Integrando-se, no intervalo $\tau = 0$ e $\tau = \tau$, obtém-se:

$$[HCHO]_{formado} = - \frac{k_1}{(k_1 + k_3 + k_4)} \left[([CH_4]_{\tau} - [CH_4]_0) \right] \quad (51)$$

Sendo,

$$[CH_4]_{\tau} = [CH_4]_0 - ([HCHO] + [CO] + [CH_3OH] + [CO_2])$$

Substituindo-o, obtém-se:

$$[HCHO] + [CO] = \frac{k_1}{(k_1 + k_3 + k_4)} ([HCHO] + [CO] + [CH_3OH] + [CO_2]) \quad (52)$$

Utilizando-se a equação (52), obtiveram-se gráficos de mols de HCHO total formados ($[HCHO] + [CO]$) contra mols dos produtos oxigenados formados ($[HCHO] + [CO] + [CH_3OH] + [CO_2]$). Através dos coeficientes angulares das retas obtidas de tais gráficos, podem-se determinar os valores de $(k_1/(k_1 + k_3 + k_4))$ para cada temperatura.



Observa-se que as retas obtidas confirmam a hipótese de que o HCHO e CO₂ são formados a partir de reações paralelas do CH₄.

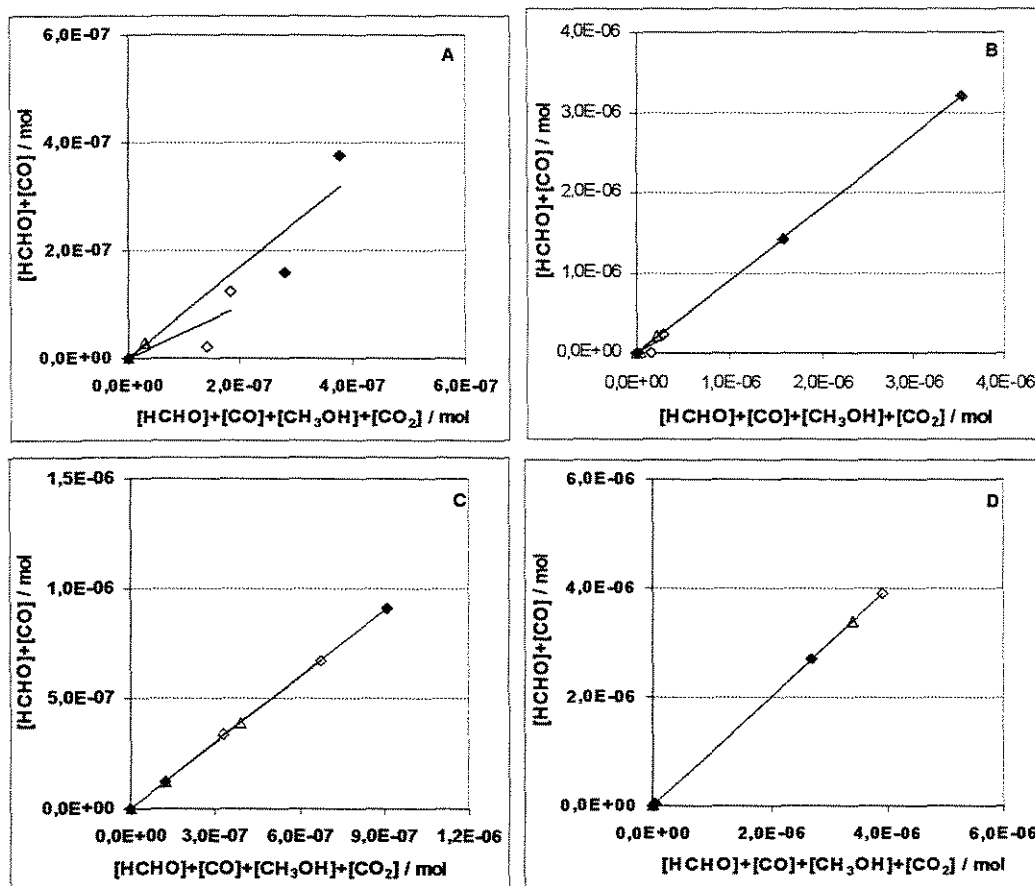


Figura 4.31. Constantes de velocidade $k_1 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de molibdênio baseadas na equação (52). Onde: (Δ)823 K, ($\diamond$)843 K, ($\blacklozenge$)863 K, (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%Mo: (Δ) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\diamond$) $y = 0,4822x$, $R^2 = 0,6078$; ($\blacklozenge$) $y = 0,8472x$, $R^2 = 0,87$; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo: (Δ) $y = 0,9687x$, $R^2 = 0,9531$; ($\diamond$) $y = 0,6412x$, $R^2 = 0,6775$; ($\blacklozenge$) $y = 0,9022x$, $R^2 = 1$; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%Mo: (Δ) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\diamond$) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\blacklozenge$) $y = x$, $R^2 = 1$ e (D) 1:3[Mg:Si]/1,6%Mo: (Δ) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\diamond$) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\blacklozenge$) $y = x$, $R^2 = 1$.

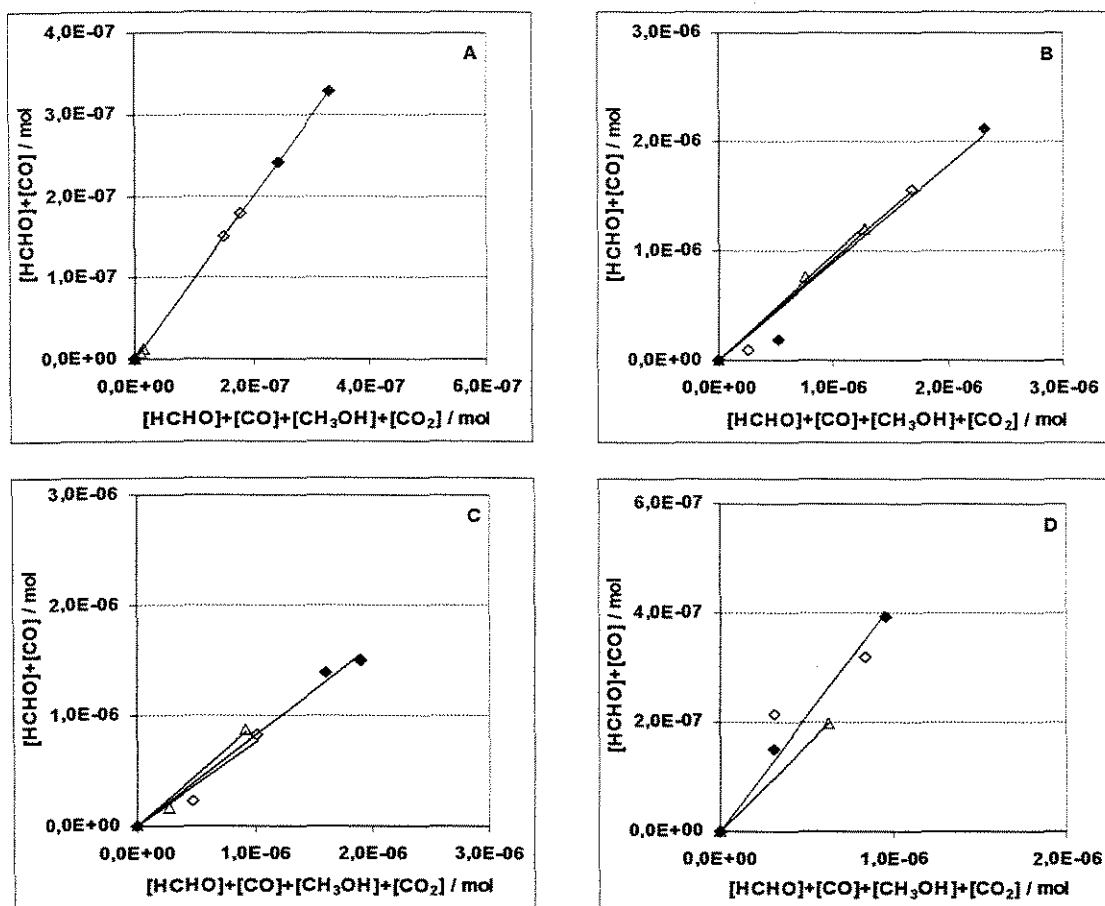


Figura 4.32. Constantes de velocidade $k_1 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (52). Onde: (Δ) 793 K, ($\diamond$) 813 K, ($\blacklozenge$) 833 K, (A) 0:1[Mg:Si]/0,1%V: (Δ) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\diamond$) $y = x$, $R^2 = 1$; ($\blacklozenge$) $y = x$, $R^2 = 1$; (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V: (Δ) $y = 0,9589x$, $R^2 = 0,9982$; ($\diamond$) $y = 0,9159x$, $R^2 = 0,9876$; ($\blacklozenge$) $y = 0,8916x$, $R^2 = 0,9715$; (C) 0:1[Mg:Si]/6,4%V: (Δ) $y = 0,9235x$, $R^2 = 0,9823$; ($\diamond$) $y = 0,758x$, $R^2 = 0,945$; ($\blacklozenge$) $y = 0,824x$, $R^2 = 0,9943$ e (F) 1:3[Mg:Si]/1,6%V: (Δ) $y = 0,3102x$, $R^2 = 1$; ($\diamond$) $y = 0,4167x$, $R^2 = 0,8507$; ($\blacklozenge$) $y = 0,4184x$, $R^2 = 0,9947$.



Para a determinação de k_2 considerou-se as equações de taxa de formação do CO e de taxa do consumo global de CH_4 , as quais são representadas pelas equações (53) e (54).

$$\frac{-d[CH_4]}{d\tau} = k_1[CH_4] + k_3[CH_4] + k_4[CH_4] = (k_1 + k_3 + k_4)[CH_4] \quad (53)$$

$$\frac{d[CO]}{d\tau} = k_2[HCHO] \quad (54)$$

Adotando-se o mesmo procedimento realizado para o cálculo da constante de velocidade k_1 , obteve-se a razão entre as taxas de formação de CO e de consumo global de metano:

$$\frac{d[CO]/d\tau}{-d[CH_4]/d\tau} = \frac{k_2[HCHO]}{(k_1 + k_3 + k_4)[CH_4]} \quad (55)$$

Considerando-se a teoria de aproximação do estado estacionário para o formaldeído, tem-se:

$$d[CO] = -\frac{k_2}{(k_1 + k_3 + k_4)}[HCHO]\frac{d[CH_4]}{[CH_4]} \quad (56)$$

Integrando-se no intervalo de 0 a τ :

$$\int_0^\tau d[CO] = -\frac{k_2}{(k_1 + k_3 + k_4)}[HCHO] \int_0^\tau \frac{d[CH_4]}{[CH_4]} \quad (57)$$

$$[CO]_{formado} - 0 = \frac{k_2}{(k_1 + k_3 + k_4)}[HCHO][-(Ln[CH_4]_\tau - Ln[CH_4]_0)] \quad (58)$$

$$[CO]_{formado} = \frac{k_2}{(k_1 + k_3 + k_4)}[HCHO][(Ln[CH_4]_0 - Ln[CH_4]_\tau)] \quad (59)$$



como:

$$[CH_4]_r = [CH_4]_0 - ([HCHO] + [CO] + [CO_2] + [CH_3OH]) \quad (60)$$

Obtém-se:

$$[CO]_{formado} = \frac{k_2}{(k_1 + k_3 + k_4)} [HCHO] [(Ln[CH_4]_0 - Ln([CH_4]_0 - ([HCHO] + [CO] + [CO_2] + [CH_3OH]))) \quad (61)$$

Através da equação (61) graficou-se os valores de $[CO]_{formado}$ com os valores de $[HCHO] [(Ln[CH_4]_0 - Ln([CH_4]_0 - ([HCHO] + [CO] + [CO_2] + [CH_3OH])))$. A partir dos coeficientes angulares $(\frac{k_2}{(k_1 + k_3 + k_4)})$ das retas desses gráficos, determinaram-se os valores de k_2 na temperatura de 863 K para os catalisadores 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo, nas temperaturas de 793, 813, 833 K para o catalisador 0:1[Mg:Si]/3,25%V e nas temperaturas 813 e 833 K para o catalisador 0:1[Mg:Si]/6,4%V. Esses catalisadores corresponderam àqueles que apresentaram atividade para a equação (38), reação de formação de CO. Esses gráficos podem ser verificados a seguir.

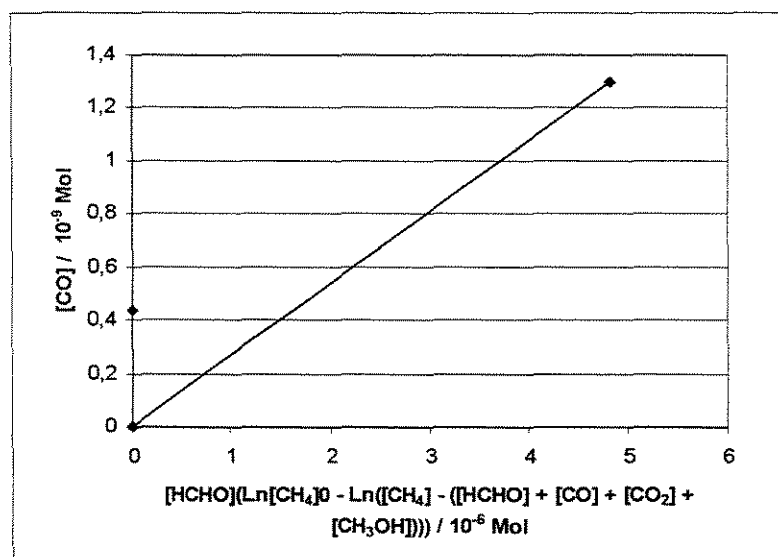


Figura 4.33. Constante de velocidade $k_2 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de molibdênio baseadas na equação (61). Onde: (◆) 863 K (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo: (Δ) $y = 269,23x$, $R^2 = 0,7808$.

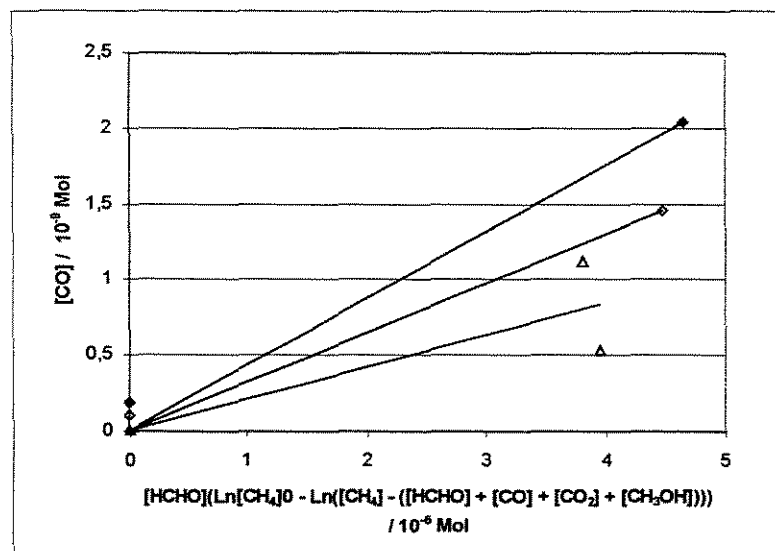


Figura 4.34. Constante de velocidade $k_2 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (61). Onde: (Δ)793 K, (◇) 813 K (◆) 833 K (B) 0:1[Mg:Si]/3,25%V: (Δ) $y = 211,94x$, $R^2 = 0,6993$; (◇) $y = 324,17x$, $R^2 = 0,9924$; (◆) $y = 438,46x$, $R^2 = 0,9858$.

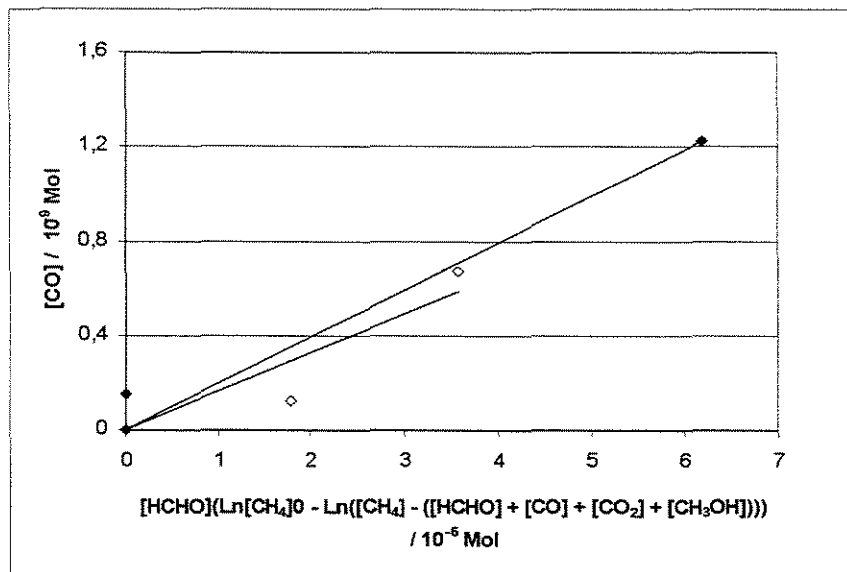


Figura 4.35 . Constante de velocidade $k_2 / (k_1 + k_3 + k_4)$ para os catalisadores de vanádio baseadas na equação (61). Onde: ($\diamond$) 813 K ($\blacklozenge$) 833 K (B) 0:1[Mg:Si]/6,4%V: ($\diamond$) $y = 164,71x$, $R^2 = 0,8542$; ($\blacklozenge$) $y = 197,84x$, $R^2 = 0,9747$.

Relacionando-se os valores dos coeficientes angulares dos conjuntos de gráficos apresentados com as reações ocorridas em cada temperatura para os catalisadores estudados (Tabelas 4.8 e 4.9), obtém-se os valores das constantes cinéticas k_1 , k_2 , k_4 e $k_3 + k_4$, em $\text{m}^3\text{s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esses valores são apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9, expressos em s^{-1} , onde a conversão de unidades foi realizada através de um fator de conversão, f , dado por:



$$f = \frac{PM_{FA} \times (F_{A0} / v_0)}{PM_{CH_4} \times R_1 \times Fm}$$

em que PM_{FA} ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$) – massa molar do Mo ou V_2O_5 ; F_{A0} ($\text{g} \times \text{s}^{-1}$) – vazão inicial de CH_4 ; v_0 ($\text{m}^3 \times \text{s}^{-1}$) – fluxo total de alimentação; PM_{CH_4} ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$) – massa molar do CH_4 ; R_1 – razão O/Mo ou $\text{O}_2/\text{V}_2\text{O}_5$; Fm – fração mássica de Mo ou V_2O_5 .

Tabela 4.8. Constantes cinéticas para as reações químicas utilizando catalisadores de molibdênio

Catalisador	T / K	Constantes cinéticas / s^{-1}				
		k_1	k_2	k_3	$K_3 + k_4$	k_4
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	823	20861,44	-	-	-	-
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	843	18703,36	-	-	20142,08	-
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	863	56110,08	-	-	-	10071,04
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	823	18072,16	-	-	-	661,18
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	843	61489,41	-	34381,18	-	-
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	863	110857,3	33050229,32	-	-	11901,18
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	823	827169,69	-	-	-	-
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	843	10448,45	-	-	-	-
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	863	20857,32	-	-	-	-
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	823	42784,52	-	-	-	-
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	843	150108,4	-	-	-	-
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	863	355329	-	-	-	-

**Tabela 4.9.** Constantes cinéticas para as reações químicas utilizando catalisadores de vanádio

Catalisador	T / K	Constantes cinéticas / s ⁻¹			
		k ₁	k ₂	k ₃ + k ₄	k ₄
0:1[Mg:Si]/0,1%V	793	12216,92	-	-	-
0:1[Mg:Si]/0,1%V	813	162961,3	-	-	-
0:1[Mg:Si]/0,1%V	823	227773,1	-	-	-
0:1[Mg:Si]/3,25%V	793	12737,2	2811423	-	528
0:1[Mg:Si]/3,25%V	813	18148,9	6418170	-	1649,9
0:1[Mg:Si]/3,25%V	823	21514,7	10576318	-	2606,8
0:1[Mg:Si]/6,4%V	793	7789,5	-	635,5	-
0:1[Mg:Si]/6,4%V	813	4140,7	898111,3	1311,9	-
0:1[Mg:Si]/6,4%V	823	15005,1	3601259,6	3197,8	-
1:2[Mg:Si]/6,4%V	793	1721,9	-	-	3815,2
1:2[Mg:Si]/6,4%V	813	4693	-	-	6549,9
1:2[Mg:Si]/6,4%V	823	10837,8	-	-	15058,1

Conforme apresentado nas Tabelas 4.8 e 4.9, observa-se que com a metodologia utilizada para a determinação das constantes de velocidade foi possível obter os valores de k₁, k₂ e k₄.

No caso dos catalisadores de molibdênio onde foi possível obter os valores de k₁, k₂ e k₄, observa-se que a constante de velocidade k₂ é cerca de 300 vezes maior que a constante de velocidade k₁, correspondente a formação de HCHO, e que esta é cerca de 10 vezes maior que a constante k₄, referente a formação de CO₂. Assim, relacionando-se essa



observação com os resultados de seletividade obtidos, verifica-se que para baixas conversões, a seletividade a HCHO se aproxima de 100%, enquanto a seletividade a CO₂ se mantém em valores baixos, muitas vezes próximos de zero, mostrando que em condições diferenciais (conversão de CH₄ < 10%) a velocidade de formação de HCHO é maior que a velocidade de formação de CO₂. No entanto, para os catalisadores de vanádio a constante de velocidade para a reação de decomposição do HCHO (reação 42), k_2 , apresenta-se até 400 vezes maior que a constante de velocidade para a formação de HCHO, k_1 , mostrando a baixa estabilidade do HCHO em condições de reação.



4.6. Taxas de Reação dos Catalisadores de Mo

Os resultados de taxas de giro (TOR), obtidos através da utilização da Equação (34), podem ser conferidos nas Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12, apresentadas a seguir.

Tabela 4.10. Valores de taxa de reação e de conversão de oxigênio utilizando catalisadores de molibdênio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.

Catalisador	T / K	Massa / g	Teor metálico	Razão O/Mo	W / átomos de Mo	X _{O2}	Taxa / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	823	0,203	0,001	1,000	$1,27 \times 10^{+18}$	0,045	0,022
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	843	0,203	0,001	1,000	$1,27 \times 10^{+18}$	0,076	0,037
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	863	0,202	0,001	1,000	$1,26 \times 10^{+18}$	0,170	0,083
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	823	0,202	0,032	0,051	$2,12 \times 10^{+18}$	0,087	0,024
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	843	0,200	0,032	0,051	$2,10 \times 10^{+18}$	0,373	0,109
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	863	0,203	0,032	0,051	$2,12 \times 10^{+18}$	0,482	0,140
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	823	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,100	0,005
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	843	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,142	0,008
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	863	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,383	0,021
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	823	0,205	0,016	0,031	$6,80 \times 10^{+17}$	0,118	0,107
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	843	0,203	0,016	0,031	$6,73 \times 10^{+17}$	0,166	0,152
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	863	0,203	0,016	0,031	$6,74 \times 10^{+17}$	0,234	0,214



Tabela 4.11. Valores de taxa de reação e de conversão de oxigênio utilizando catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH₄:O₂ 9.

Catalisador	T / K	Massa / g	Teor metálico	Razão O/Mo	W / átomos de Mo	X _{O2}	Taxa / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	823	0,203	0,001	1,000	$1,27 \times 10^{+18}$	0,033	0,020
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	843	0,203	0,001	1,000	$1,27 \times 10^{+18}$	0,100	0,059
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	863	0,202	0,001	1,000	$1,26 \times 10^{+18}$	0,166	0,098
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	823	0,202	0,032	0,051	$2,12 \times 10^{+18}$	0,061	0,021
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	843	0,200	0,032	0,051	$2,10 \times 10^{+18}$	0,334	0,116
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	863	0,203	0,032	0,051	$2,12 \times 10^{+18}$	0,798	0,277
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	823	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,194	0,013
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	843	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,220	0,014
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	863	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,383	0,025
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	823	0,205	0,016	0,031	$6,80 \times 10^{+17}$	0,061	0,067
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	843	0,203	0,016	0,031	$6,73 \times 10^{+17}$	0,163	0,178
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	863	0,203	0,016	0,031	$6,74 \times 10^{+17}$	0,571	0,622

**Tabela 4.12.** Valores de taxa de reação e de conversão de oxigênio utilizando catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH₄:O₂ 7.

Catalisador	T / K	Massa / g	Teor metálico	Razão O/Mo	W / átomos de Mo	X _{O2}	Taxa / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	823	0,203	0,001	1,000	$1,27 \times 10^{+18}$	0,180	0,137
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	843	0,203	0,001	1,000	$1,27 \times 10^{+18}$	0,228	0,174
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	863	0,202	0,001	1,000	$1,26 \times 10^{+18}$	0,590	0,449
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	823	0,202	0,032	0,051	$2,12 \times 10^{+18}$	0,204	0,094
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	843	0,200	0,032	0,051	$2,10 \times 10^{+18}$	0,228	0,105
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	863	0,203	0,032	0,051	$2,12 \times 10^{+18}$	0,542	0,249
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	823	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,180	0,015
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	843	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,349	0,029
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	863	0,200	0,064	0,142	$1,14 \times 10^{+19}$	0,662	0,056
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	823	0,205	0,016	0,031	$6,80 \times 10^{+17}$	0,204	0,295
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	843	0,203	0,016	0,031	$6,73 \times 10^{+17}$	0,301	0,433
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	863	0,203	0,016	0,031	$6,74 \times 10^{+17}$	0,397	0,572

Comparando-se os resultados de taxa obtidos para os catalisadores com o mesmo suporte (0:1[Mg:Si]0,1%; 3,25%; 6,4%Mo), utilizados nos ensaios realizados com razão molar CH₄:O₂ 11, observa-se que o catalisador 3,25%Mo se mostrou até 3 vezes mais ativo que o 0,1%Mo e de 5 a 14 vezes mais ativo que o 6,4%Mo. Confrontando-se esse resultado com o comportamento gráfico de seletividade *versus* conversão de O₂ para tais catalisadores, observa-se uma semelhança de comportamento no que se refere aos produtos formados para os catalisadores com 0,1%Mo e 3,25%Mo, observando-se uma maior conversão para o



catalisador com 3,25%Mo, o que justifica a sua maior taxa comparado com o catalisador 0,1%, conseqüentemente uma menor seletividade para os produtos de interesse (CH_2O e CH_3OH). Por outro lado, embora o catalisador com 6,4%Mo tenha apresentado menores taxas, esse sólido apresentou valor de seletividade para o CH_2O de 100% ao longo da variação de conversão de O_2 .

Observando-se os catalisadores 0:1[Mg:Si]6,4%Mo, o qual apresentou menores taxas em comparação aos demais, e 1:3[Mg:Si]1,675%Mo, pode-se verificar que este último é de 10 a 20 vezes mais ativo que o primeiro. Como a base de comparação é a taxa de giro, isto é, o número de moléculas convertidas por sítio na superfície, pode-se concluir que ou a introdução de Mg no suporte alterou a estrutura dos sítios ativos ou a distribuição dos sítios no suporte 1:3[Mg:Si] é diferente daquela observada no 0:1[Mg:Si]6,4%Mo.

No entanto, ao se observar os seus respectivos gráficos de seletividade *versus* conversão de O_2 , verifica-se que ambos catalisadores apresentaram seletividades apenas para o CH_2O , sendo que o 1:3[Mg:Si]1,675%Mo mostrou um comportamento linear crescente entre as conversões 0,12 e 0,17, e só então a seletividade se manteve constante e igual a 100%.

Ainda para esses catalisadores, é possível sugerir que como há menos átomos de Mo no 1:3[Mg:Si]1,675%Mo há uma maior probabilidade de formação de espécies MoO_x isoladas, o que contribui para sua maior atividade em relação ao 0:1[Mg:Si]6,4%Mo. Ao passo que no caso do sólido 0:1[Mg:Si]6,4%Mo, embora houvesse uma maior possibilidade de formação de aglomerados de MoO_x devido ao maior teor de Mo (6,4%), mas o comportamento da seletividade *versus* conversão de O_2 demonstra o contrário, observa-se um comportamento altamente seletivo no que se refere ao formaldeído, o que sugere uma formação de estruturas isoladas e ativas para a reação em estudo.

Comparando-se, primeiramente, os catalisadores com o mesmo suporte (0:1[Mg:Si]0,1%; 3,25%; 6,4%Mo), utilizados nos ensaios realizados com razão molar $\text{CH}_4:\text{O}_2$ igual a 9, observa-se novamente que o catalisador 3,25% é até 3 vezes mais ativo



que o 0,1% e de 2 a 10 vezes mais ativo que o 6,4%. No entanto, ao se verificar os gráficos de seletividade *versus* conversão de O_2 , observa-se que tal atividade proporcionou a oxidação total, formando alto teor de CO_2 e certa quantidade de CO, e em contra partida, os catalisadores 0,1% e 6,4%, formaram CH_2O , CO_2 ; CH_2O e CO, respectivamente. Ao se comparar os resultados de taxa para os catalisadores 1:3[Mg:Si]1,675%Mo e 0:1[Mg:Si]6,4%Mo, observa-se que o primeiro é de 6 a 25 vezes mais ativo que o segundo, no entanto, através dos gráficos de seletividade *versus* conversões de O_2 , pode-se observar que essa maior atividade implica na formação somente de CO.

De acordo com as observações acima e juntamente com as verificações feitas para tais catalisadores na razão molar $CH_4:O_2$ de 11, pode-se sugerir que a diferença verificada entre essas razões (11 e 9) está relacionada com a maior presença de O_2 na segunda razão considerada ($CH_4:O_2 = 9$), o que provavelmente contribui para uma maior conversão de O_2 , maior oxidação.

Para a razão molar $CH_4:O_2$ igual a 7, considerando-se os resultados de taxa obtidos para os catalisadores com o mesmo suporte (0:1[Mg:Si]0,1%; 3,25%; 6,4%Mo), observa-se que o catalisador que apresentou maior atividade foi o 0,1%, ou seja, mostrou-se de 1,5 a 2 vezes mais ativo que o 3,25%, e de 6 a 9 vezes que o 6,4%. Por outro lado, o catalisador 6,4% em relação ao 1:3[Mg:Si]1,675%Mo, foi de 10 a 20 vezes menos ativo que esse último.

De uma maneira geral, observa-se que para todas as razões molares estudadas ($CH_4:O_2 = 11$; 9; 7) a ordem de atividade dos catalisadores de Mo pode ser representada como: 1:3[Mg:Si]1,675%Mo > 3,25% > 0,1% > 6,4%, para as duas primeiras razões, havendo uma única inversão entre o 3,25% e o 0,1%, ou seja, 1:3[Mg:Si]1,675%Mo > 0,1% > 3,25% > 6,4%, para a razão molar $CH_4:O_2 = 7$.

Como a única diferença entre tais experimentos é a variação da razão molar $CH_4:O_2$, pode-se analisar a partir dos gráficos de seletividade que essa supremacia de atividade encontrada para o catalisador 1:3[Mg:Si]1,675%Mo, só faz diferença para a formação de



produtos de interesse (CH_2O e CH_3OH), na primeira razão (11), onde se observa altas seletividades para o formaldeído, em contra partida para as outras duas razões, observa-se apenas produtos CO_x , resultantes da oxidação total de CH_4 .

4.7. Taxas de Reação dos Catalisadores de V

Os valores de taxa obtidos para os catalisadores de V podem ser observados nas Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15, apresentadas a seguir.

Tabela 4.13. Valores de taxa de reação e conversão de oxigênio utilizando catalisadores de vanádio, com razão molar de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 11.

Catalisador	T / K	Massa / g	Teor de V_2O_5	Razão $\text{O}_2/\text{V}_2\text{O}_5$	W / moléculas de V_2O_5	X_{O_2}	Taxa / s^{-1}
0:1[Mg:Si]/0,1%V	793	0,200	$1,78\text{e}^{-3}$	1,85	$2,18 \times 10^{+18}$	0,054	0,015
0:1[Mg:Si]/0,1%V	813	0,200	$1,78\text{e}^{-3}$	1,85	$2,18 \times 10^{+18}$	0,092	0,026
0:1[Mg:Si]/0,1%V	823	0,200	$1,78\text{e}^{-3}$	1,85	$2,18 \times 10^{+18}$	0,132	0,037
0:1[Mg:Si]/3,25%V	793	0,200	0,056	$3,69\text{e}^{-1}$	$1,38 \times 10^{+19}$	0,268	0,011
0:1[Mg:Si]/3,25%V	813	0,200	0,056	$3,69\text{e}^{-1}$	$1,38 \times 10^{+19}$	0,509	0,022
0:1[Mg:Si]/3,25%V	823	0,200	0,056	$3,69\text{e}^{-1}$	$1,38 \times 10^{+19}$	0,672	0,029
0:1[Mg:Si]/6,4%V	793	0,202	0,108	$3,08\text{e}^{-1}$	$2,24 \times 10^{+19}$	0,378	0,010
0:1[Mg:Si]/6,4%V	813	0,202	0,108	$3,08\text{e}^{-1}$	$2,24 \times 10^{+19}$	0,435	0,011
0:1[Mg:Si]/6,4%V	823	0,202	0,108	$3,08\text{e}^{-1}$	$2,24 \times 10^{+19}$	0,483	0,013
1:2[Mg:Si]/6,4%V	793	0,202	0,108	$1,87\text{e}^{-1}$	$1,36 \times 10^{+19}$	0,264	0,011
1:2[Mg:Si]/6,4%V	813	0,202	0,108	$1,87\text{e}^{-1}$	$1,36 \times 10^{+19}$	0,323	0,014
1:2[Mg:Si]/6,4%V	823	0,202	0,108	$1,87\text{e}^{-1}$	$1,36 \times 10^{+19}$	0,373	0,016



Tabela 4.14. Valores de taxa de reação e conversão de oxigênio utilizando catalisadores de vanádio, com razão molar de CH₄:O₂ 9.

Catalisador	T / K	Massa / g	Teor de V ₂ O ₅	Razão O ₂ /V ₂ O ₅	W / moléculas V ₂ O ₅	X _{O2}	Taxa / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%V	793	0,200	1,78e ⁻³	1,85	2,18×10 ⁺¹⁸	0,023	0,008
0:1[Mg:Si]/0,1%V	813	0,200	1,78e ⁻³	1,85	2,18×10 ⁺¹⁸	0,382	0,126
0:1[Mg:Si]/0,1%V	823	0,200	1,78e ⁻³	1,85	2,18×10 ⁺¹⁸	0,588	0,194
0:1[Mg:Si]/3,25%V	793	0,200	0,0565	3,69e ⁻¹	1,38×10 ⁺¹⁹	0,538	0,029
0:1[Mg:Si]/3,25%V	813	0,200	0,0565	3,69e ⁻¹	1,38×10 ⁺¹⁹	0,871	0,046
0:1[Mg:Si]/3,25%V	823	0,200	0,0565	3,69e ⁻¹	1,38×10 ⁺¹⁹	0,998	0,053
0:1[Mg:Si]/6,4%V	793	0,202	0,108	3,08e ⁻¹	2,24×10 ⁺¹⁹	0,080	0,003
0:1[Mg:Si]/6,4%V	813	0,202	0,108	3,08e ⁻¹	2,24×10 ⁺¹⁹	0,216	0,007
0:1[Mg:Si]/6,4%V	823	0,202	0,108	3,08e ⁻¹	2,24×10 ⁺¹⁹	0,931	0,031
1:2[Mg:Si]/6,4%V	793	0,202	0,108	1,87e ⁻¹	1,36×10 ⁺¹⁹	0,197	0,011
1:2[Mg:Si]/6,4%V	813	0,202	0,108	1,87e ⁻¹	1,36×10 ⁺¹⁹	0,355	0,019
1:2[Mg:Si]/6,4%V	823	0,202	0,108	1,87e ⁻¹	1,36×10 ⁺¹⁹	0,710	0,039



Tabela 4.15. Valores de taxa de reação e conversão de oxigênio utilizando catalisadores de vanádio, com razão molar de CH₄:O₂ 7.

Catalisador	T / K	Massa / g	Teor de V ₂ O ₅	Razão O ₂ /V ₂ O ₅	W / moléculas de V ₂ O ₅	X _{O2}	Taxa / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%V	793	0,200	1,78e ⁻³	1,85	2,18×10 ⁺¹⁸	0,217	0,096
0:1[Mg:Si]/0,1%V	813	0,200	1,78e ⁻³	1,85	2,18×10 ⁺¹⁸	0,304	0,135
0:1[Mg:Si]/0,1%V	823	0,200	1,78e ⁻³	1,85	2,18×10 ⁺¹⁸	0,391	0,173
0:1[Mg:Si]/3,25%V	793	0,200	0,0565	3,69e ⁻¹	1,38×10 ⁺¹⁹	0,427	0,030
0:1[Mg:Si]/3,25%V	813	0,200	0,056	3,69e ⁻¹	1,38×10 ⁺¹⁹	0,855	0,060
0:1[Mg:Si]/3,25%V	823	0,200	0,056	3,69e ⁻¹	1,38×10 ⁺¹⁹	0,999	0,070
0:1[Mg:Si]/6,4%V	793	0,202	0,108	3,08e ⁻¹	2,24×10 ⁺¹⁹	0,304	0,013
0:1[Mg:Si]/6,4%V	813	0,202	0,108	3,08e ⁻¹	2,24×10 ⁺¹⁹	0,578	0,025
0:1[Mg:Si]/6,4%V	823	0,202	0,108	3,08e ⁻¹	2,24×10 ⁺¹⁹	0,923	0,039
1:2[Mg:Si]/6,4%V	793	0,202	0,108	1,87e ⁻¹	1,36×10 ⁺¹⁹	0,125	0,009
1:2[Mg:Si]/6,4%V	813	0,202	0,108	1,87e ⁻¹	1,36×10 ⁺¹⁹	0,199	0,014
1:2[Mg:Si]/6,4%V	823	0,202	0,108	1,87e ⁻¹	1,36×10 ⁺¹⁹	0,268	0,019

De acordo com os resultados obtidos para as taxas dos catalisadores de V, observa-se uma mesma tendência de comportamento para as atividades nas razões molares (CH₄:O₂) 11 e 9 (0:1[Mg:Si]0,1%V > 3,25%V > 1:2[Mg:Si]6,4%V > 6,4%V). No entanto, na razão 7, observa-se uma inversão entre os catalisadores 1:2[Mg:Si]6,4%V e 0:1[Mg:Si]6,4%V, isto é, 0:1[Mg:Si]0,1%V > 3,25%V > 6,4%V > 1:2[Mg:Si]6,4%V.

Analisando-se, separadamente, os valores de taxa, em cada razão molar de CH₄:O₂, observa-se que na razão molar 11 os catalisadores 0:1[Mg:Si]6,4%V e 1:2[Mg:Si]6,4%V



apresentam, praticamente, a mesma ordem de grandeza para as taxas, que por sua vez são de 2 a 3 vezes menos ativos que o 0:1[Mg:Si]0,1%V e até 2 vezes menos ativos que o 0:1[Mg:Si]3,25%V. Na razão 9, o catalisador 0:1[Mg:Si]6,4%V é de 6 a 17 vezes menos ativo que o catalisador 0:1[Mg:Si]0,1%V; até 10 vezes menos ativo que o catalisador 0:1[Mg:Si]3,25%V e até 8 vezes menos ativo que o 1:2[Mg:Si]6,4%V. Nos ensaios com a razão 7 o catalisador 1:2[Mg:Si]6,4%V foi até 10 vezes menos ativo que o catalisador 0:1[Mg:Si]0,1%V; de 3 a 4 vezes menos ativo que o catalisador 0:1[Mg:Si]3,25%V e até 2 vezes menos ativo que o catalisador 0:1[Mg:Si]6,4%V.

Pode-se observar ainda que a maioria desses resultados apresenta valores de taxa relativamente próximos em ordem de grandeza. Demonstrando-se uma certa uniformidade no que se refere à atividade desses sólidos.

Em estudos realizados por alguns autores (FARALDOS *et al.*, 1996; SPENCER *et al.*, 1989) foi verificado que as energias de ligação dos oxigênios da rede do complexo V_2O_5/SiO_2 eram menores em comparação com as ligações do sólido MoO_3/SiO_2 , e portanto, o sólido V_2O_5/SiO_2 apresenta maior mobilidade, conseqüentemente, maior reatividade. Constatou-se também que a seletividade para HCHO é sempre menor quando se usam esses sólidos.

Através dos gráficos de seletividade *versus* conversão de O_2 , pode-se verificar que o catalisador considerado mais ativo (0:1[Mg:Si]0,1%V) é o que apresentou maior seletividade para o formaldeído. Os demais apresentaram comportamentos propícios para a formação de compostos provenientes da oxidação total. Tal comportamento deve estar relacionado com o aumento do teor de metal na composição desses catalisadores, ocasionando assim, a formação de policristais de V_2O_5 que são estruturas não seletivas e altamente reativas.



4.8. Energia de Ativação dos Catalisadores de Mo

Apesar de não haver apenas uma única reação estequiométrica e sim um sistema de reações, foram graficados os valores de $\ln(-r_{O_2})$ vs $1/T$. Em todos os casos obteve-se uma linha reta permitindo o cálculo de uma “energia de ativação” do sistema (Tabelas 4.16; 4.17 e 4.18). Os valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais foram obtidos igualando-se $-E/R$ com os valores dos coeficientes angulares e $\ln(A)$ com os valores dos coeficientes lineares, respectivamente, referente a cada reta obtida para cada catalisador, apresentadas a seguir.

Tabela 4.16. Valores de T^{-1} e $\ln(-r_{O_2})$ referentes a cada catalisador de molibdênio, com razão molar de $CH_4:O_2$ 11.

Catalisador	$T^{-1} / 10^{-3} K^{-1}$	$\ln(-r_{O_2})$
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0012	-3,819
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0011	-3,295
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0011	-2,491
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0012	-3,738
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0011	-2,214
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0011	-1,969
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0012	-5,224
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0011	-4,873
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0011	-3,881
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0012	-2,235
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0011	-1,884
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0011	-1,542

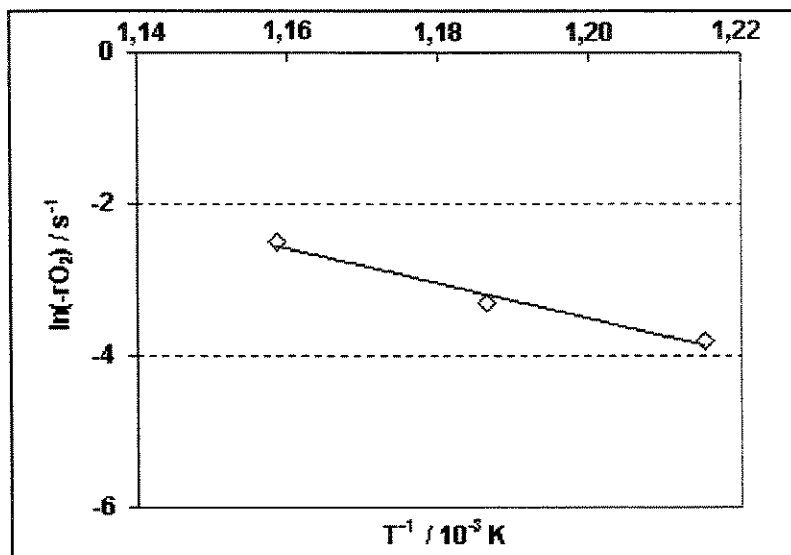


Figura 4.36. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/0.1%Mo]. $Y = -23542,7x + 24,74$, $R^2 = 0,98$.

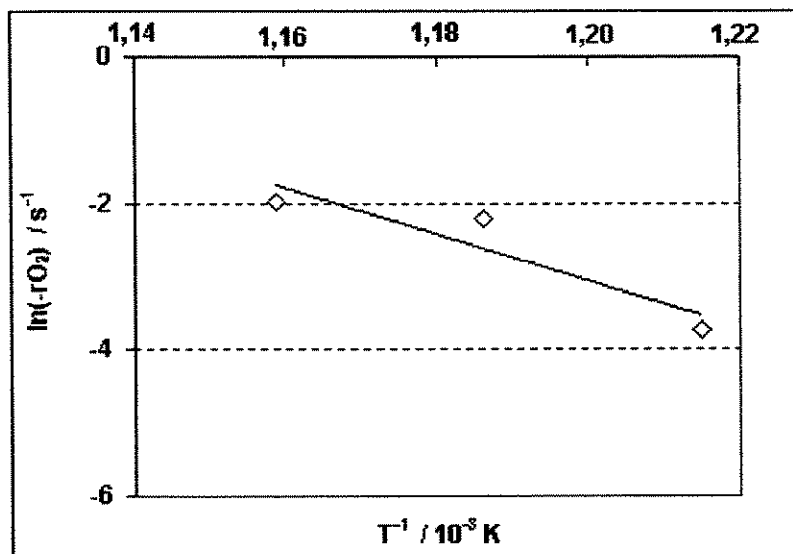


Figura 4.37. Energia de ativação do catalisador de molibidênio suportado[(0:1Mg:Si)/3.25%Mo]. $Y = -31586 x + 35,84$, $R^2 = 0,86$.

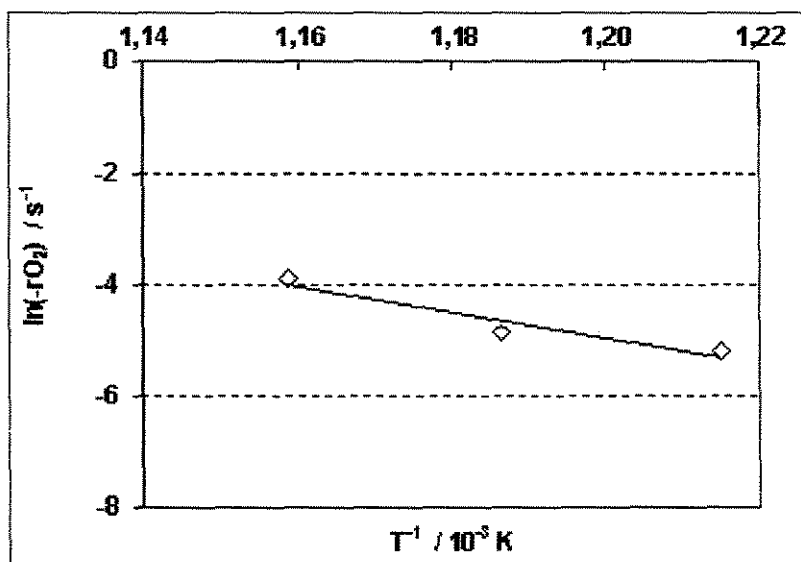


Figura 4.38. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/6.4%Mo]. $Y = -23747 x + 23,52$, $R^2 = 0,92$

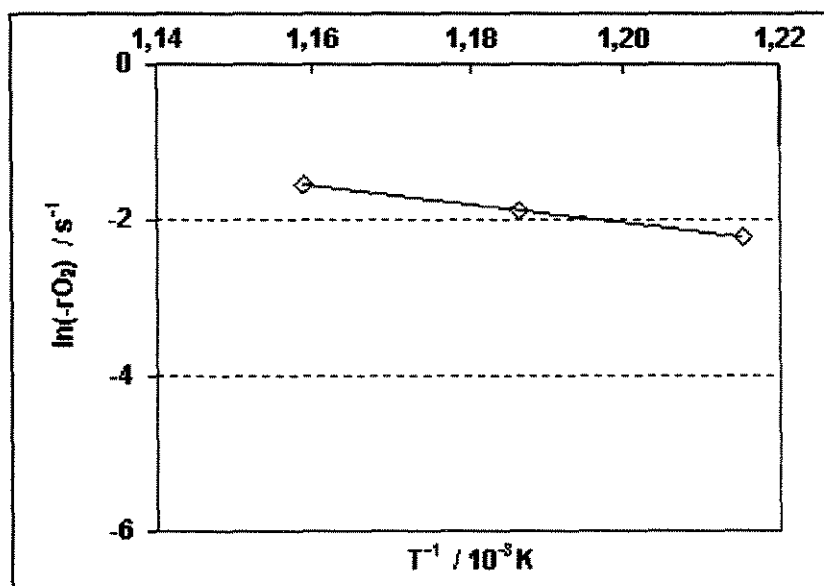


Figura 4.39. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(1:3Mg:Si)/1.675%Mo]. $Y = -12312x + 12,723$, $R^2 = 1$.



Tabela 4.17. Valores de T^{-1} e $\ln (-r_{O_2})$ referentes a cada catalisador de molibdênio, com razão molar de $CH_4:O_2$ 9.

Catalisador	T^{-1} / K^{-1}	$\ln (-r_{O_2})$
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0012	-3,929
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0011	-2,829
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0011	-2,318
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0012	-3,855
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0011	-2,154
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0011	-1,284
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0012	-4,368
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0011	-4,242
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0011	-3,690
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0012	-2,708
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0011	-1,726
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0011	-0,474

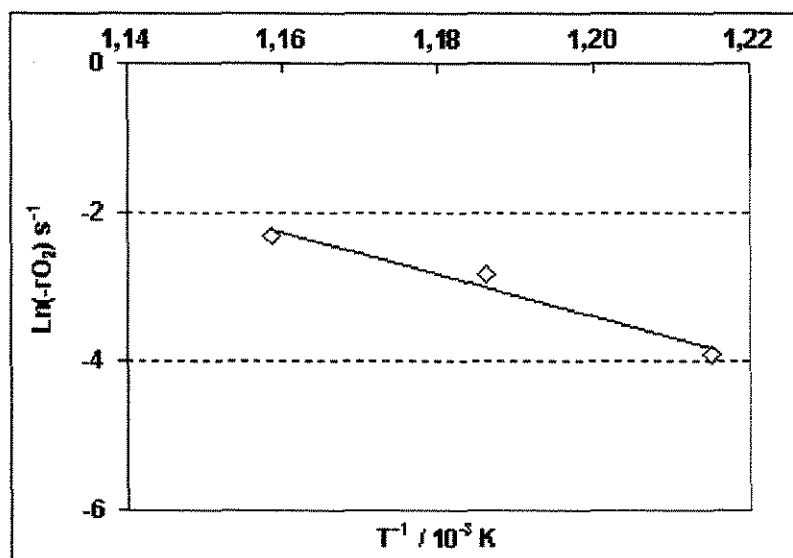


Figura 4.40. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/0.1%Mo]. $Y = -28676,13x + 31,0$, $R^2 = 0,96$.

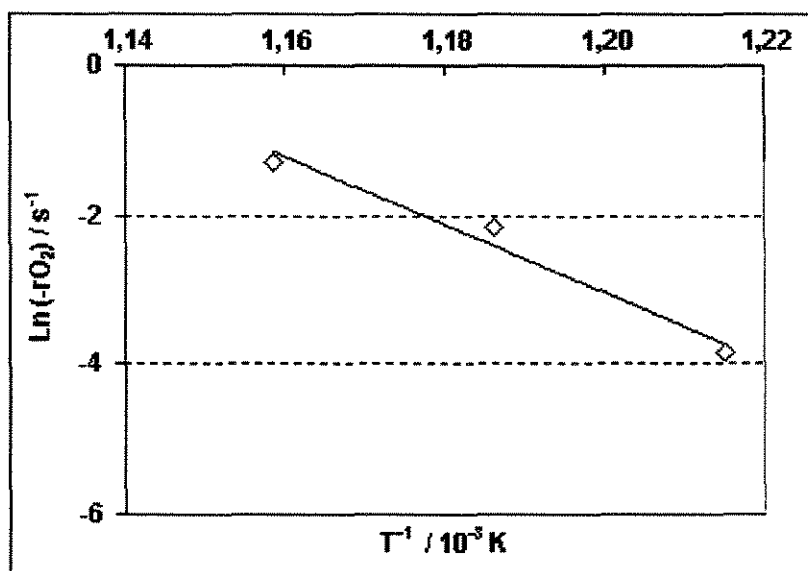


Figura 4.41. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/3.25%Mo]. $Y = -45767,95x + 51,88$, $R^2 = 0,97$.

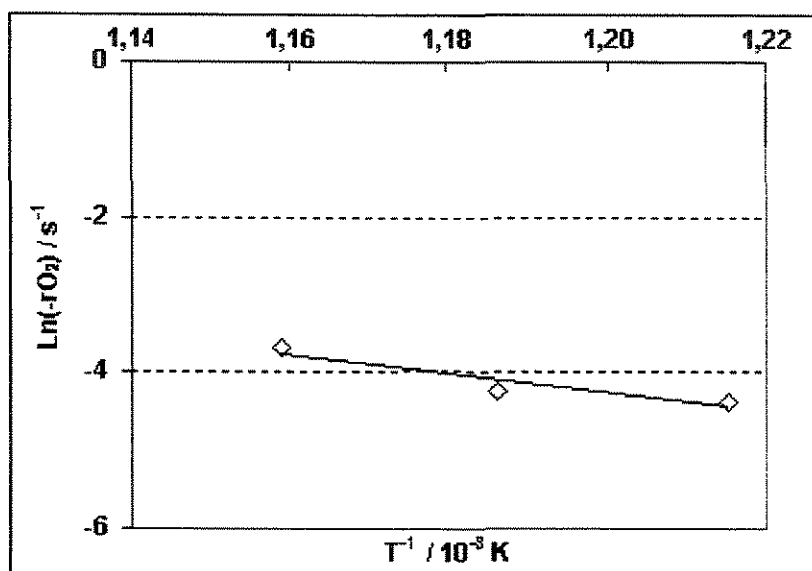


Figura 4.42. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/6.4%Mo]. $Y = -11974,60x + 10,11$, $R^2 = 0,87$.

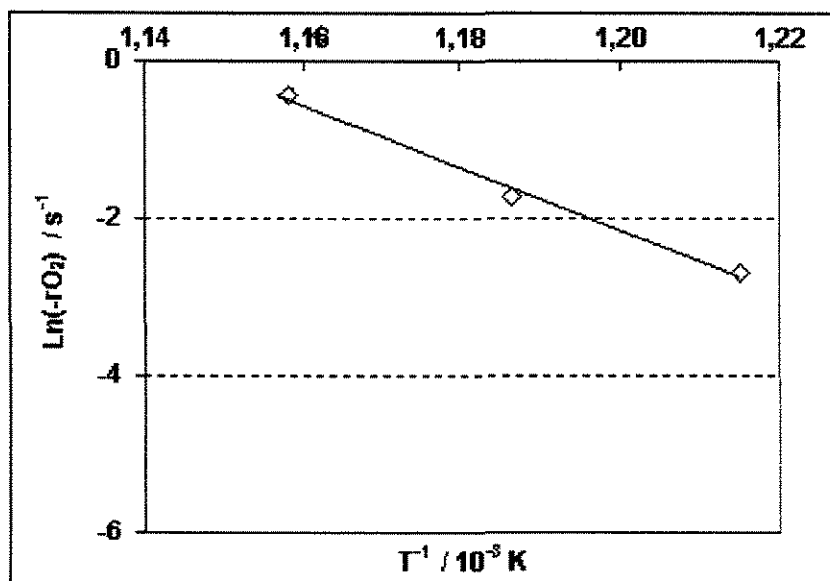


Figura 4.43. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(1:3Mg:Si)/1.675%Mo]. $Y = -39620x + 45,38$, $R^2 = 0,99$.



Tabela 4.18. Valores de T^{-1} e $\ln (-r_{O_2})$ referentes a cada catalisador de molibdênio, com razão molar de $CH_4:O_2$ 7.

Catalisador	T^{-1} / K^{-1}	$\ln (-r_{O_2})$
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0012	-1,984
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0011	-1,747
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	0,0011	-0,800
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0012	-2,362
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0011	-2,251
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	0,0011	-1,389
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0012	-4,188
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0011	-3,528
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	0,0011	-2,888
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0012	-1,221
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0011	-0,836
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	0,0011	-0,558

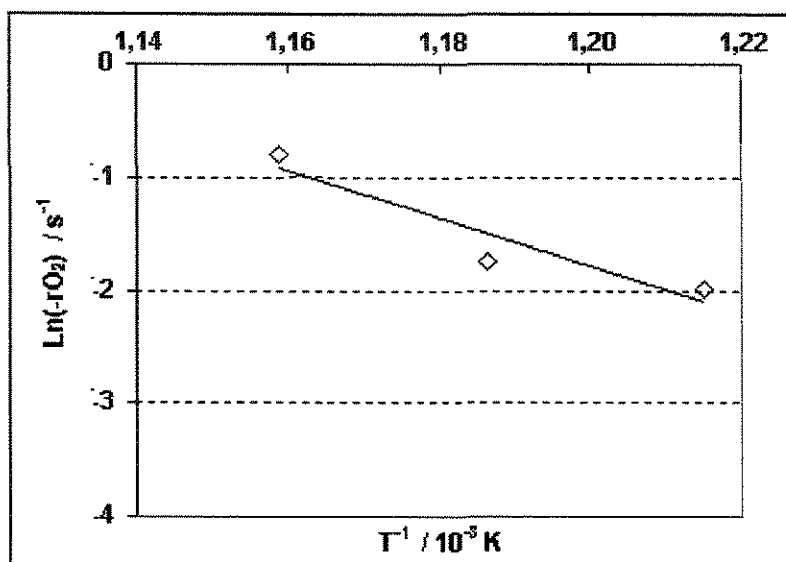


Figura 4.44. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/0.1%Mo]. $Y = -20918,92x + 23,31$, $R^2 = 0,88$.

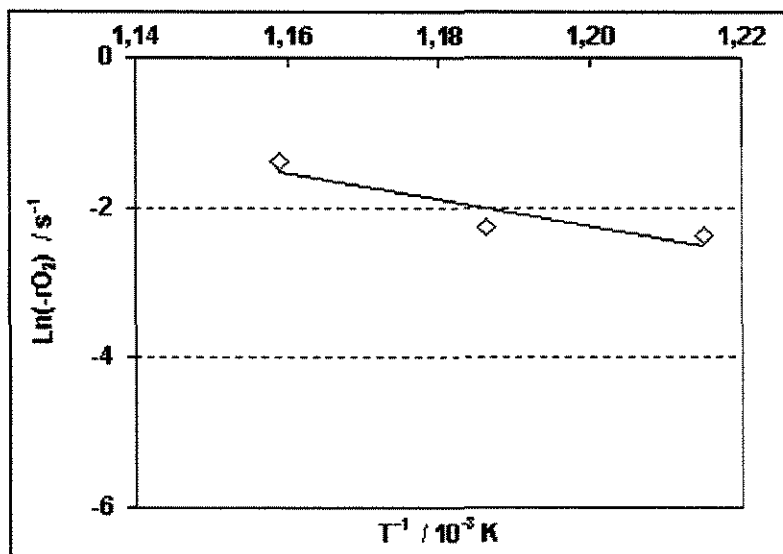


Figura 4.45. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/3.25%Mo]. $Y = -17178,79x + 18,38$, $R^2 = 0,82$.

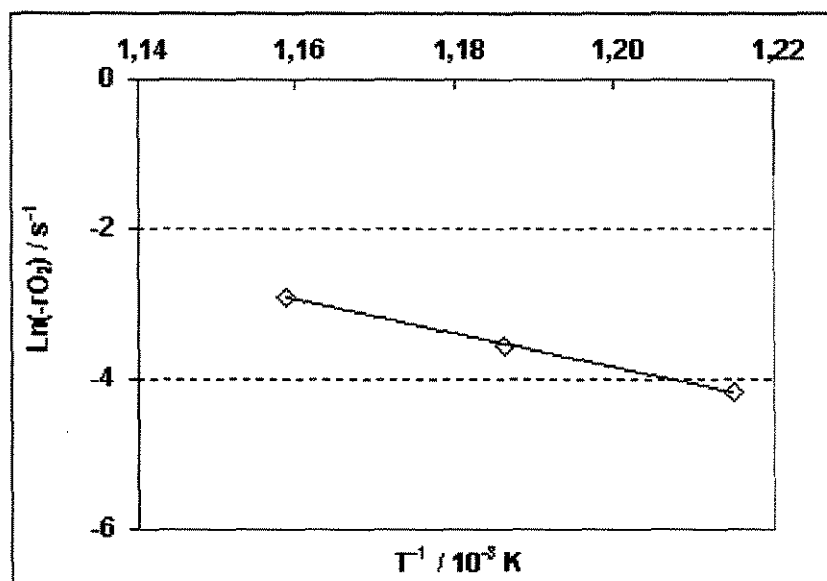


Figura 4.46. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(0:1Mg:Si)/6.4%Mo]. $Y = -23070x + 23,842$, $R^2 = 1$.

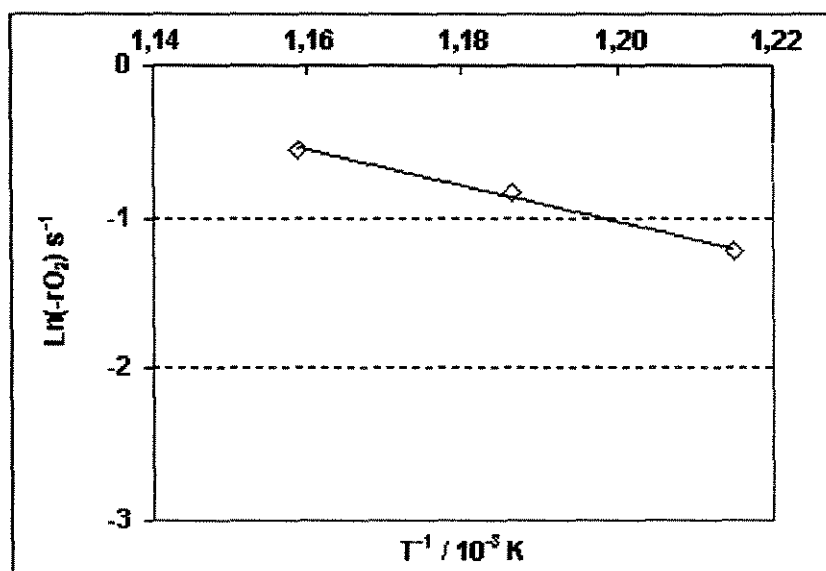


Figura 4.47. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado [(1:3Mg:Si)/1.675%Mo]. $Y = -11792,67x + 13,12$, $R^2 = 0,99$.



Os referidos valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais são apresentados na Tabela 4.19; 4.20; 4.21, a seguir.

Tabela 4.19. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH₄:O₂ 11.

Catalisador	Energia de Ativação (E _a) / kJmol ⁻¹	Fator Pré-Exponencial / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	195,74	$5,53 \times 10^{10}$
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	253,63	$3,84 \times 10^{14}$
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	197,43	$1,64 \times 10^{10}$
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	102,36	$3,35 \times 10^5$

Tabela 4.20. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH₄:O₂ 9.

Catalisador	Energia de Ativação (E _a) / kJmol ⁻¹	Fator Pré-Exponencial / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	238,41	$2,92 \times 10^{13}$
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	380,51	$3,40 \times 10^{22}$
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	99,56	$2,46 \times 10^4$
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	329,41	$5,11 \times 10^{19}$



Tabela 4.21. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de molibdênio, com razão molar de CH₄:O₂ 7.

Catalisador	Energia de Ativação (E _a) / kJmol ⁻¹	Fator Pré-Exponencial / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	173,92	$1,33 \times 10^{10}$
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	142,83	$9,65 \times 10^7$
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	191,8	$2,26 \times 10^{10}$
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	98,05	$5,0 \times 10^5$

Observa-se que os valores de energia de ativação (E_a) apresentados na literatura, utilizando-se os catalisadores de MoO_x/SiO₂, são referentes às etapas reacionais da oxidação do CH₄ a CH₂O e a CO₂, e da oxidação de CH₂O para CO.

Considera-se que os valores de energia de ativação e de fatores pré-exponenciais, obtidos neste trabalho, são aparentes, uma vez que tais valores estão relacionados a grupos de reações, ou seja, trata-se de valores globais de energia de ativação e de fatores pré-exponenciais.

Comparando-se os valores de energia de ativação aparente, obtidos para os catalisadores 0:1[Mg:Si]/0,1; 3,25 e 6,4%Mo, nas três razões molares estudadas (11, 9, 7), com os valores encontrados por Spencer *et al.* (1987) (189 kJmol⁻¹) e Khan & Somorjai (1985) (168 ± 8 kJmol⁻¹) para a oxidação de CH₄ para CH₂O e para CO₂, observa-se uma concordância nas ordens de grandeza, principalmente, entre os valores obtidos com as razões 11 e 7, e os encontrados na literatura.

Verifica-se ainda que o comportamento dos valores de energia de ativação do catalisador 0:1[Mg:Si]/3,25%Mo varia com a razão molar usada, podendo-se justificar



através das diferentes contribuições provenientes da diversidade de reações obtidas para cada razão molar.

Com base na análise dos fatores pré-exponenciais das três reações encontradas na literatura, comprova-se que a molécula de CH_4 é estável, sendo, portanto, pouco reativa, quando comparada à molécula de CH_2O , que é menos estável, portanto mais reativa. As duas reações que envolvem a degradação do CH_4 , apresentam fatores pré-exponencial da ordem de 10^{13} para a formação do CH_2O e 10^{12} para a reação de formação do CO_2 , indicando que se faz necessário uma quantidade de choques efetivos da molécula de CH_4 contra os sítios ativos localizados na superfície do catalisador da ordem de 10^{13} ou 10^{12} , para que a molécula de CH_4 possa ser ativada e transformada em CH_2O e CO_2 , respectivamente. Por outro lado, a quantidade de choques efetivos contra os sítios ativos do catalisador, para a degradação do CH_2O a CO , é menor, apresentando ordem de magnitude de 10^{12} . A reatividade da molécula de CH_2O torna possível sua degradação, mesmo com um número menor de choques efetivos.

4.9. Energia de Ativação dos Catalisadores de V

São apresentados a seguir os valores de energia de ativação e fatores pré-exponenciais para os catalisadores de V. Esses valores foram obtidos utilizando-se a mesma metodologia empregada para os catalisadores de Mo.



Tabela 4.22. Valores de T^{-1} e $\ln (-r_{O_2})$ referentes a cada catalisador de vanádio, com razão molar de $CH_4:O_2$ 11.

Catalisador	T^{-1} / K^{-1}	$\ln (-r_{O_2})$
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-4,175
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-3,646
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-3,289
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-4,427
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-3,786
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-3,508
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,566
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,426
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,320
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,430
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,229
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,085

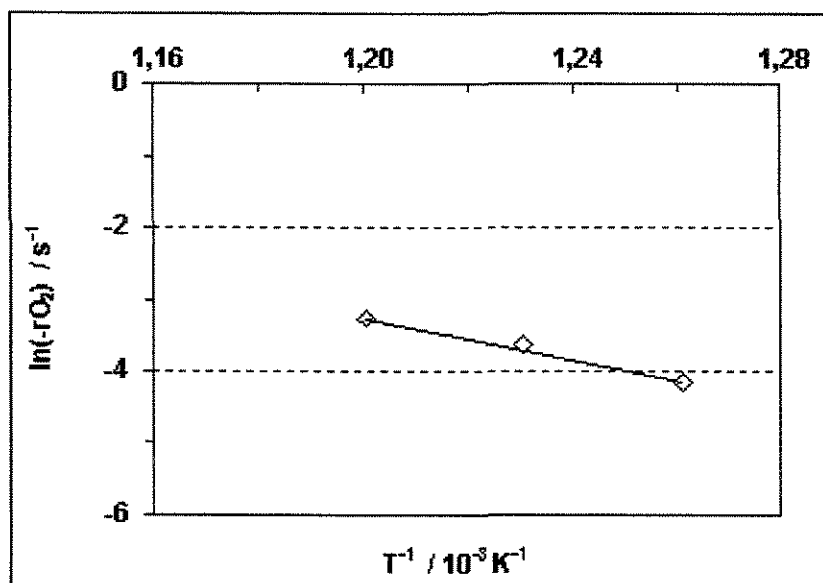


Figura 4.48. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0.1%V). $Y = -14644x + 14,31$, $R^2 = 0,99$.

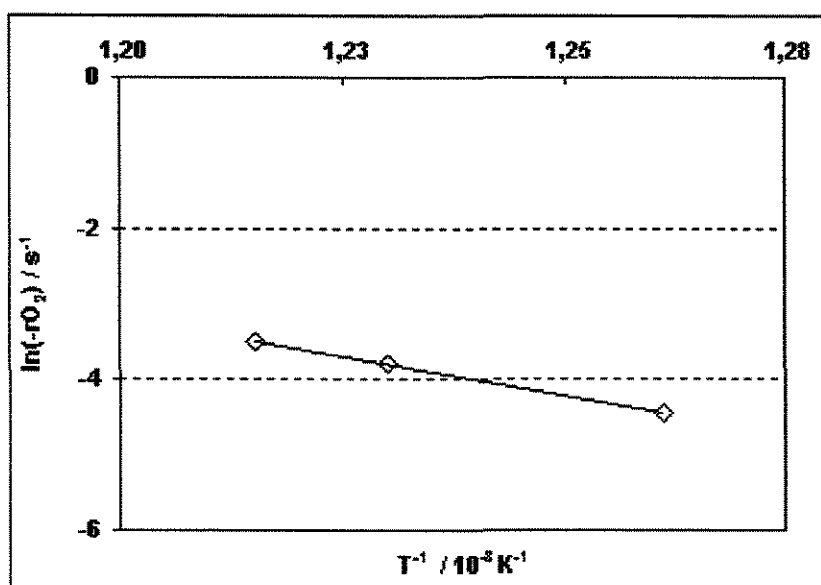


Figura 4.49. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3.25%V). $Y = -20091x + 20,91$, $R^2 = 0,99$.

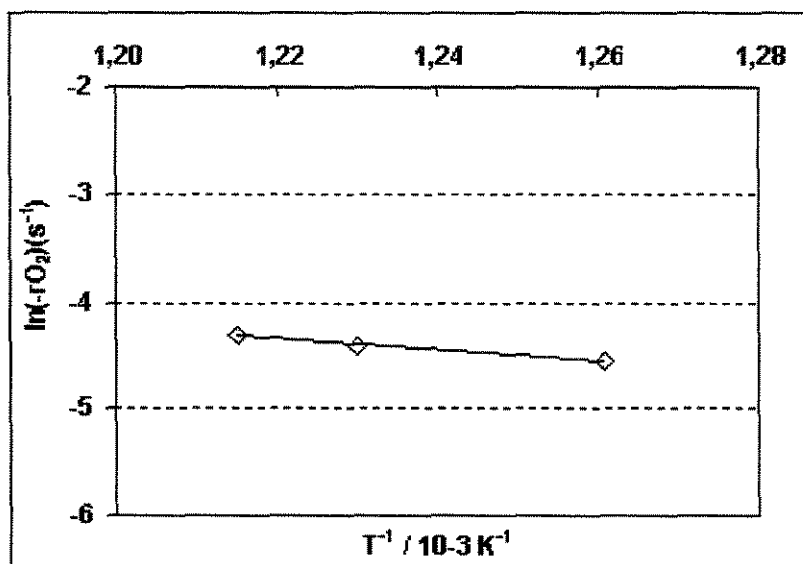


Figura 4.50. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/6.4%V).
 $Y = -5228,8x + 2,02$, $R^2 = 0,99$.

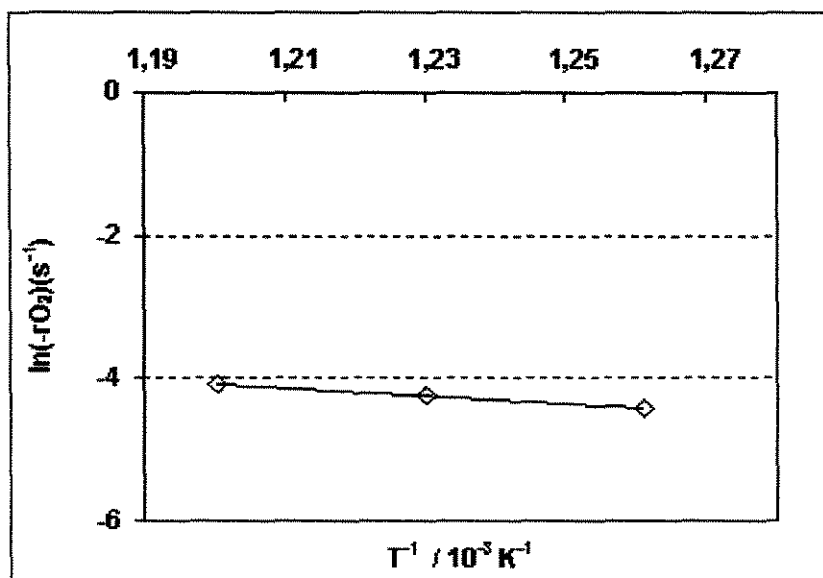


Figura 4.51. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6.4%V).
 $Y = -12259x + 10,295$, $R^2 = 0,99$.



Tabela 4.23. Valores de T^{-1} e $\ln (-r_{O_2})$ referentes a cada catalisador de vanádio, com razão molar de $CH_4:O_2$ 9.

Catalisador	T^{-1} / K^{-1}	$\ln (-r_{O_2})$
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-4,857
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-2,068
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-1,637
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-3,549
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-3,067
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-2,931
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-5,915
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,923
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-3,461
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,526
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-3,935
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-3,243

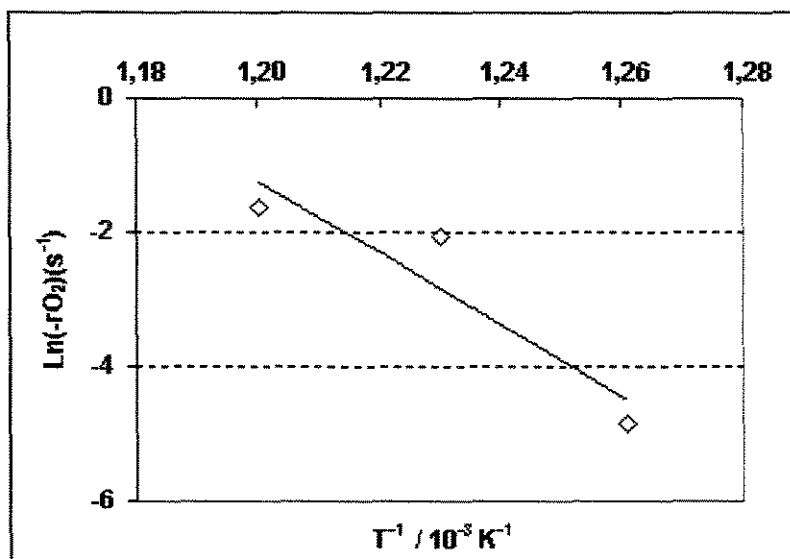


Figura 4.52. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0.1%V). $Y = -53485x + 62,96$, $R^2 = 0,85$.

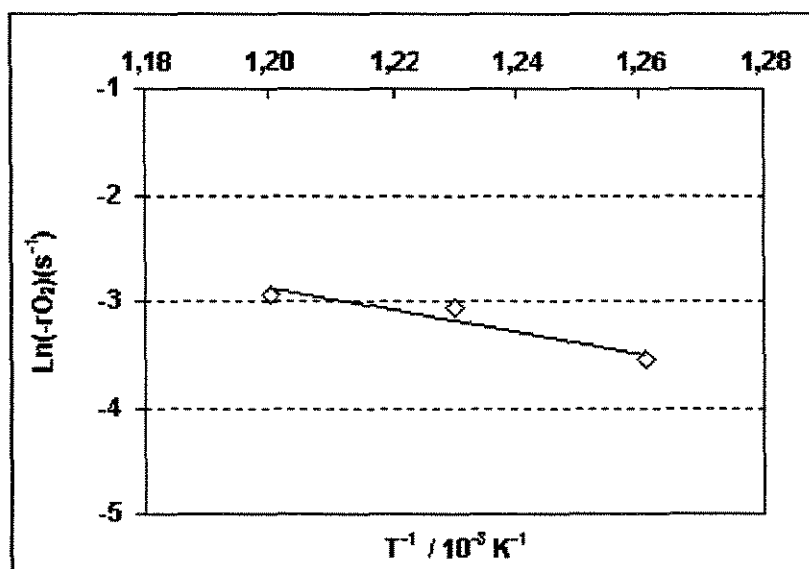


Figura 4.53. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3.25%V). $Y = -10254x + 9,34$, $R^2 = 0,91$.

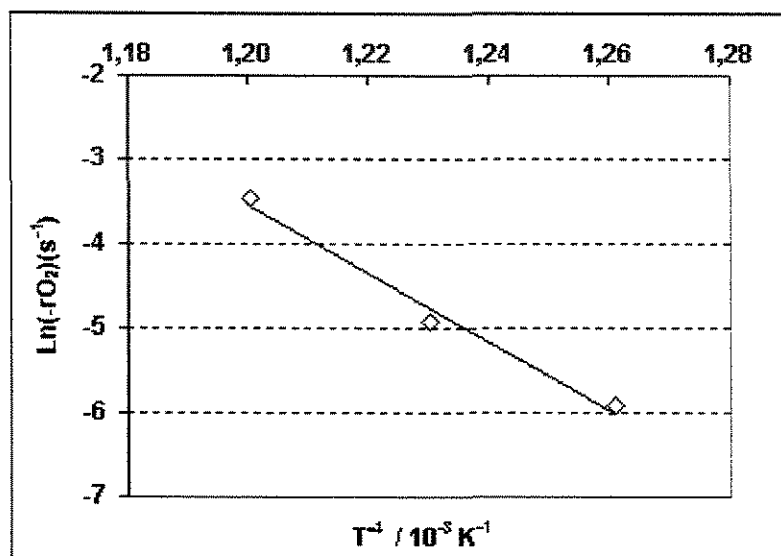


Figura 4.54. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/6.4%V).

$$Y = -40443x + 44,44, R^2 = 0,98.$$

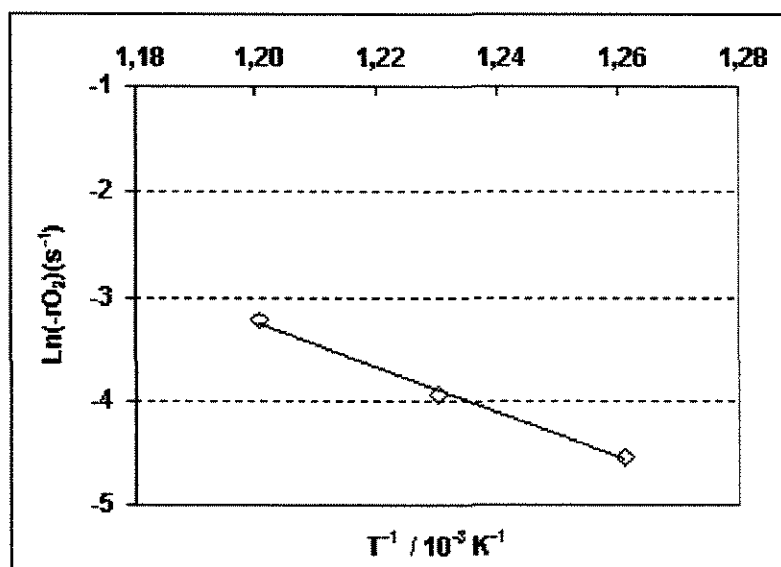


Figura 4.55. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6.4%V).

$$Y = -21168x + 22,15, R^2 = 0,99.$$



Tabela 4.24. Valores de T^{-1} e $\ln (-r_{O_2})$ referentes a cada catalisador de vanádio, com razão molar de $CH_4:O_2$ 7.

Catalisador	T^{-1} / K^{-1}	$\ln (-r_{O_2})$
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-2,340
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-2,003
0:1[Mg:Si]/0,1%V	0,0012	-1,752
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-3,510
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,0012	-2,817
0:1[Mg:Si]/3,25%V	0,00121	-2,662
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,346
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-3,704
0:1[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-3,237
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,715
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-4,250
1:2[Mg:Si]/6,4%V	0,0012	-3,953

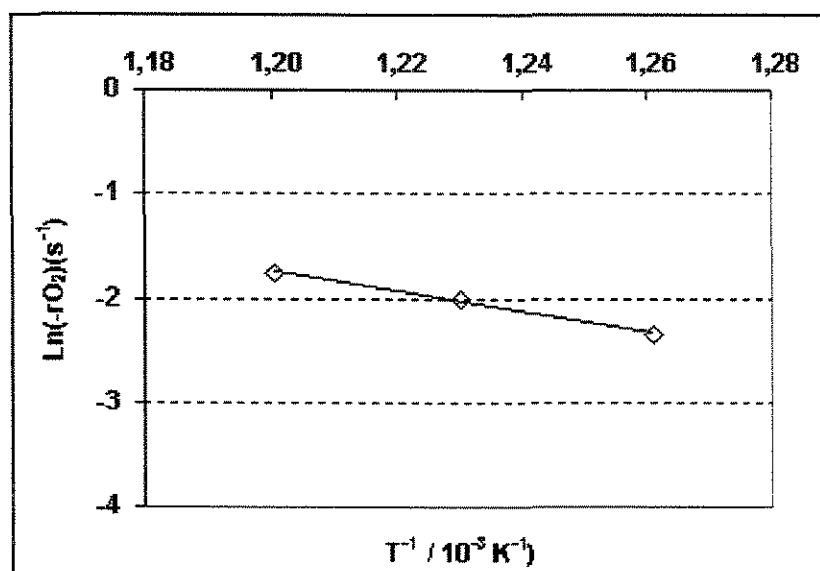


Figura 4.56. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0.1%V). $Y = -9715,5x + 9,92$, $R^2 = 0,99$.

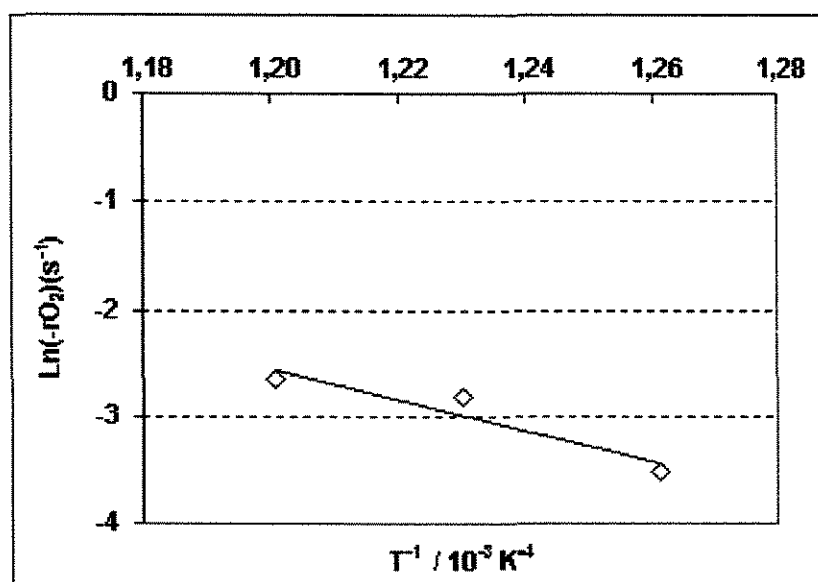


Figura 4.57. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3.25%V). $Y = -14078x + 14,32$, $R^2 = 0,89$.

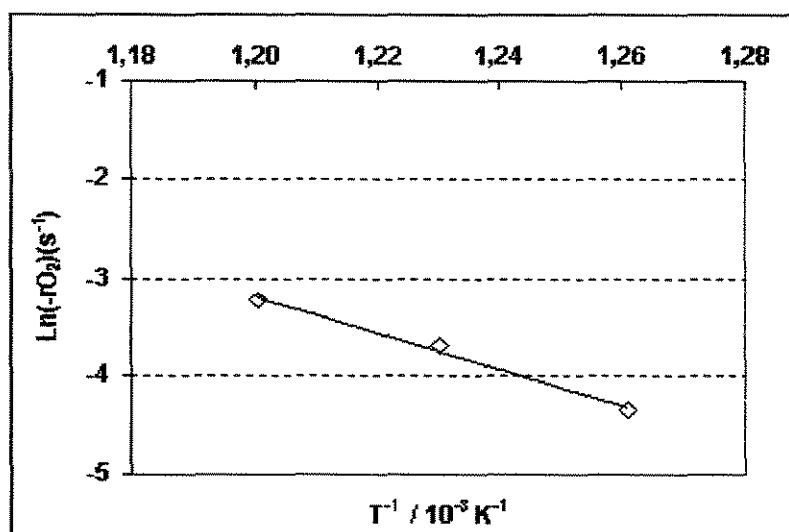


Figura 4.58. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -18330x + 18,79$, $R^2 = 0,99$.

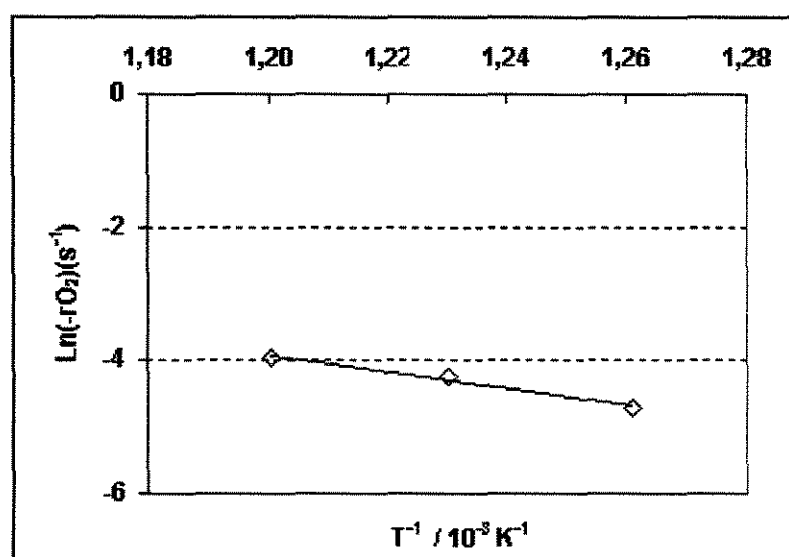


Figura 4.59. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6.4%V). $Y = -12606x + 11,206$, $R^2 = 0,98$.



Os referidos valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais são apresentados nas Tabelas 4.25; 4.26 e 4.27, a seguir.

Tabela 4.25. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de vanádio, com razão molar de CH₄:O₂ 11.

Catalisador	Energia de Ativação (E _a) / kJ mol ⁻¹	Fator Pré-Exponencial / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%V	121,75	1,6 × 10 ⁶
0:1[Mg:Si]/3,25%V	167,03	1,2 × 10 ⁹
0:1[Mg:Si]/6,4%V	43,47	7,55
1:2[Mg:Si]/6,4%V	101,92	2,9 × 10 ⁴

Tabela 4.26. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de vanádio, com razão molar de CH₄:O₂ 9.

Catalisador	Energia de Ativação (E _a) / kJ mol ⁻¹	Fator Pré-Exponencial / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%V	444,67	2,20 × 10 ²⁷
0:1[Mg:Si]/3,25%V	85,25	1,25 × 10 ⁴
0:1[Mg:Si]/6,4%V	336,24	3,49 × 10 ¹⁹
1:2[Mg:Si]/6,4%V	175,99	4,15 × 10 ⁹



Tabela 4.27. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais para catalisadores de vanádio, com razão molar de CH₄:O₂ 7.

Catalisador	Energia de Ativação (E _a) / kJ mol ⁻¹	Fator Pré-Exponencial / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/0,1%V	80,77	2,04 x 10 ⁴
0:1[Mg:Si]/3,25%V	117,04	1,67 x 10 ⁶
0:1[Mg:Si]/6,4%V	152,39	1,45x10 ⁸
1:2[Mg:Si]/6,4%V	104,81	7,36 x 10 ⁴

De acordo com os valores de energia de ativação e dos fatores pré-exponenciais obtidos nos ensaios realizados com os catalisadores de V, apresentados na literatura (SPENCER & PEREIRA, 1989), observa-se que esses valores são referentes a três reações, distintas entre si: oxidação de CH₄ em formaldeído, oxidação de formaldeído a CO e oxidação de CO a CO₂ (ou ainda, oxidação de CH₄ a CO₂) (BAÑARES *et al.*, 1998).

Com base na análise dos fatores pré-exponenciais das três reações de oxidação (formação de CH₂O, CO e CO₂), mencionadas na literatura, comprova-se que a molécula de CH₄ é estável, e, portanto, pouco reativa, ao compará-la com as moléculas de CH₂O e CO, que são menos estáveis, conseqüentemente mais reativas.

Os valores dos fatores pré-exponenciais encontrados para as reações de degradação do CH₄, do HCHO e do CO foram 10¹⁶, 10¹¹ e 10⁹, respectivamente. Tais valores indicam que se faz necessário uma quantidade de choques efetivos da molécula de CH₄ contra os sítios ativos localizados na superfície do catalisador da ordem de 10¹⁶, para que a molécula de CH₄ possa ser ativada e transformada em CH₂O. Por outro lado, a quantidade de choques efetivos contra os sítios ativos do catalisador, para as degradações do CH₂O a CO e do CO a CO₂, são das ordens de magnitude de 10¹¹ e 10⁹, observando-se maiores reatividades das moléculas de CH₂O e CO, o que torna possível suas degradações em



relação à molécula de CH_4 com um número menor de choques efetivos (SPENCER & PEREIRA, 1989).

As energias de ativação encontradas nesse estudo, para os catalisadores de V, apresentaram valores próximos aos relatados na literatura, porém trata-se de valores aparentes (globais) visto que são referentes a grupos de reações e não a reações específicas.

Uma observação relevante pode ser feita em relação aos valores de energia de ativação obtidos para os catalisadores de V utilizando o mesmo suporte, na razão molar 7, pois verifica-se a ocorrência do aumento desses valores à medida que se aumenta o teor de V, sugerindo-se um aumento da entalpia de adsorção do intermediário de reação mais abundante na etapa determinante, podendo-se justificar pela maior probabilidade de formação de aglomerados de estruturas de VO_x nos sólidos com maiores teores de V (grandes quantidades de policristais de V_2O_5), as quais são consideradas responsáveis pela formação de produtos de oxidação total (CO_x), o que pode ser confirmado pelos gráficos de seletividade *versus* conversão para esses sólidos.

Os demais resultados obtidos usando as razões 11 e 9 demonstram uma certa variabilidade que pode estar relacionada com a possível influência das diferentes quantidades de sítios ativos formados nas superfícies catalíticas durante a variação da razão $\text{CH}_4:\text{O}_2$. Além disso, esses valores são referentes a diferentes grupos de reações, e, portanto, ora composto de reações com maiores energias de ativação ora por reações com menores energias de ativação. Assim, torna-se pouco viável uma comparação mais minuciosa de tais valores.



4.10. Determinação das energias de ativação reais

A partir da metodologia para a determinação dos valores de k_1 , k_2 e k_4 , desenvolvida e aplicada neste estudo, foi possível graficar os valores de $\ln(k_i)$ contra os valores de T^{-1} , obtendo-se desta forma os valores de energia de ativação e de fator pré-exponencial para as reações de formação de HCHO e de CO_2 (k_1 e k_4), assim como para a reação de decomposição de HCHO (k_2), e consequentemente, de formação de CO. Esses gráficos podem ser observados a seguir, ressaltando-se que são referentes às superfícies catalíticas de Mo e V que apresentaram a ocorrência das respectivas reações.

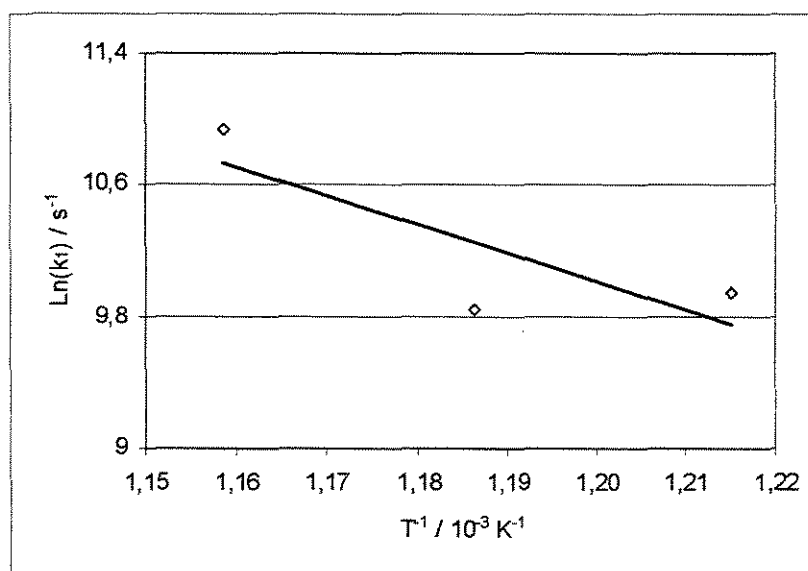


Figura 4.60. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1[Mg:Si]/0,1%Mo). $Y = -17395x + 30,882$, $R^2 = 0,6552$.

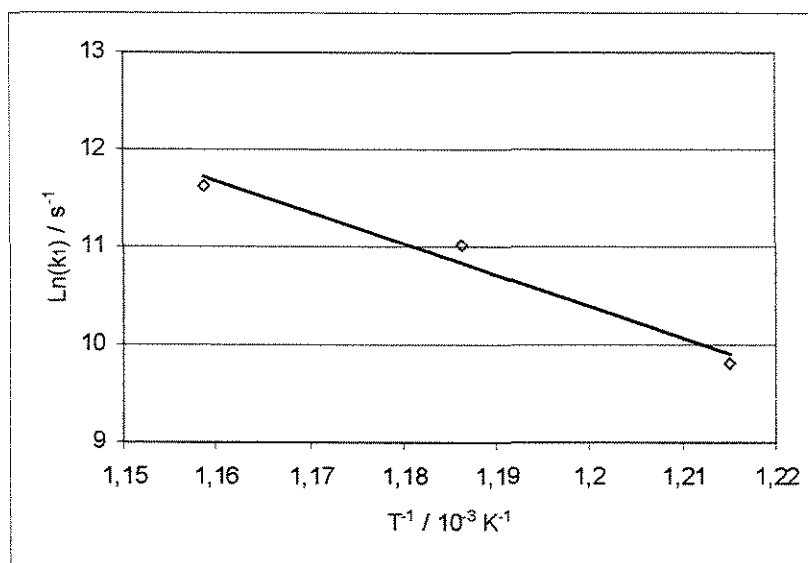


Figura 4.61. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%Mo). $Y = -32291x + 49,624$, $R^2 = 0,9659$.

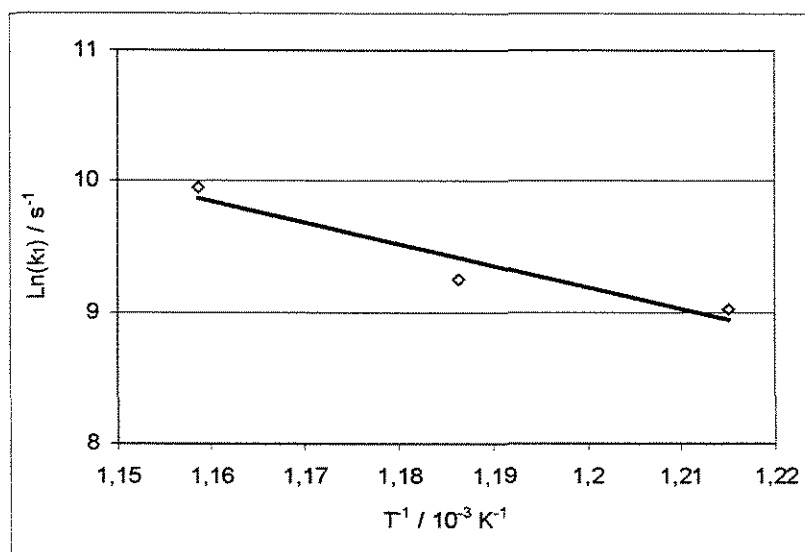


Figura 4.62. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (0:1[Mg:Si]/6,4%Mo). $Y = -16355x + 31,022$, $R^2 = 0,9172$.

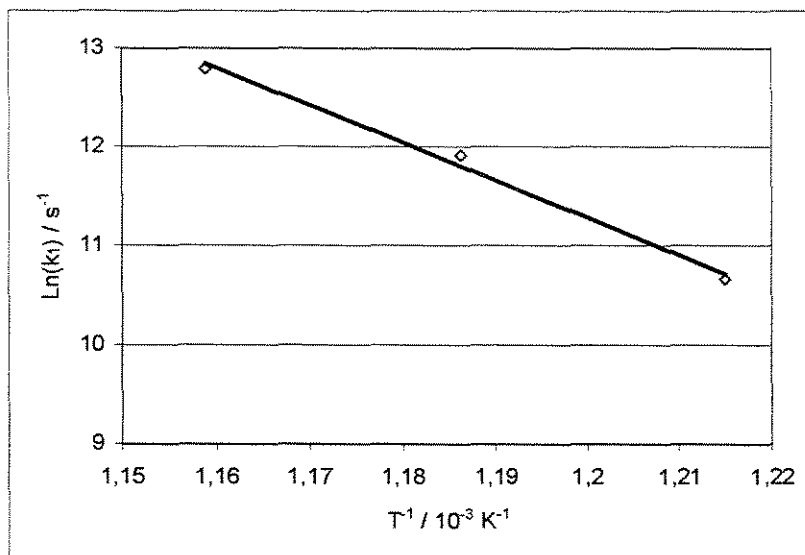


Figura 4.63. Energia de ativação do catalisador de molibdênio suportado (1:3[Mg:Si]/1,6%Mo). $Y = -37636x + 55,749$, $R^2 = 0,9913$.

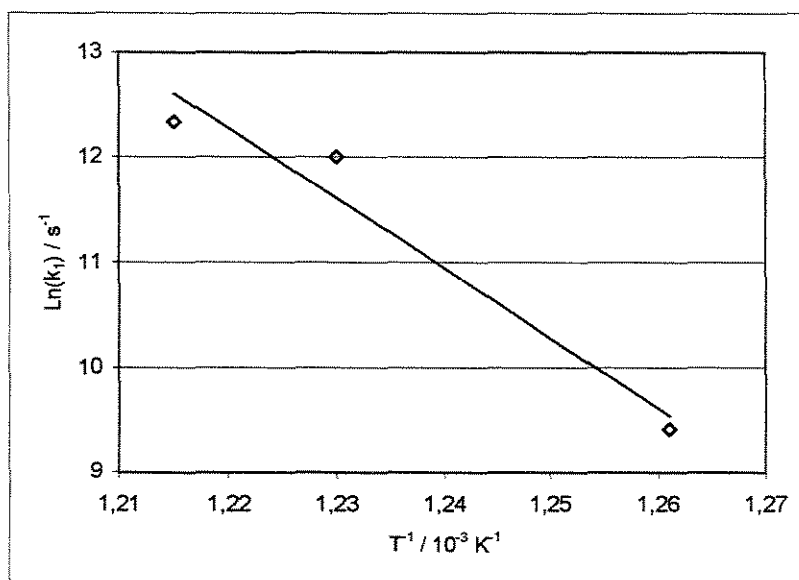


Figura 4.64. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/0,1%V). $Y = -66648x + 93,584$, $R^2 = 0,9525$.

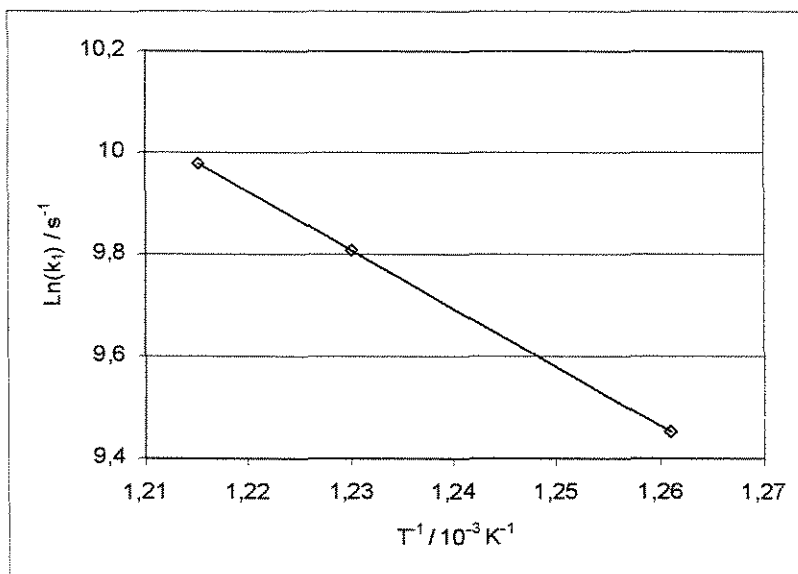


Figura 4.65. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%V). $Y = -11405x + 23,835$, $R^2 = 1$.

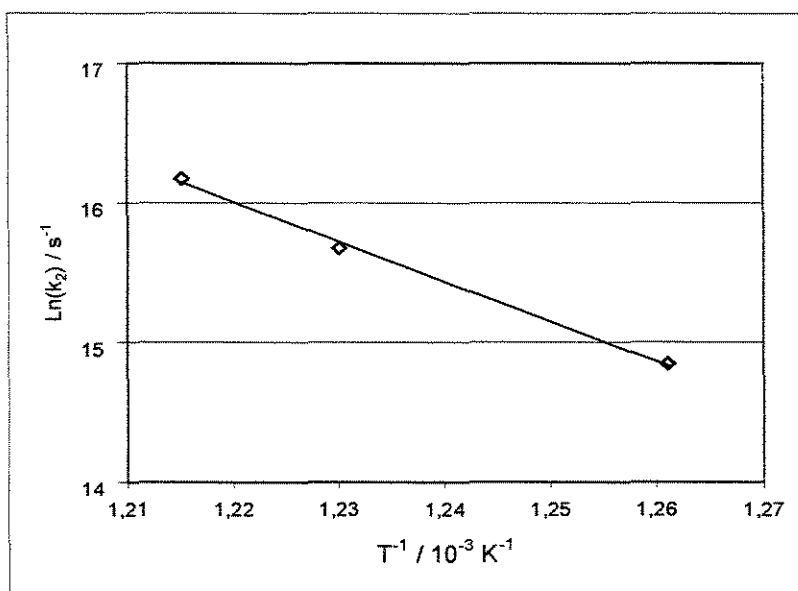


Figura 4.66. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%V). $Y = -28488x + 50,76$, $R^2 = 0,9966$.

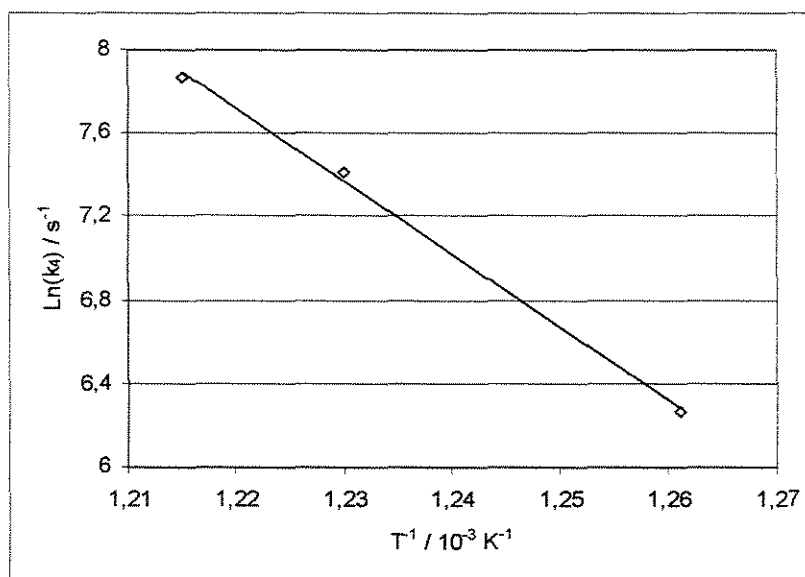


Figura 4.67. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (0:1[Mg:Si]/3,25%V). $Y = -35040x + 50,469$, $R^2 = 0,9982$.

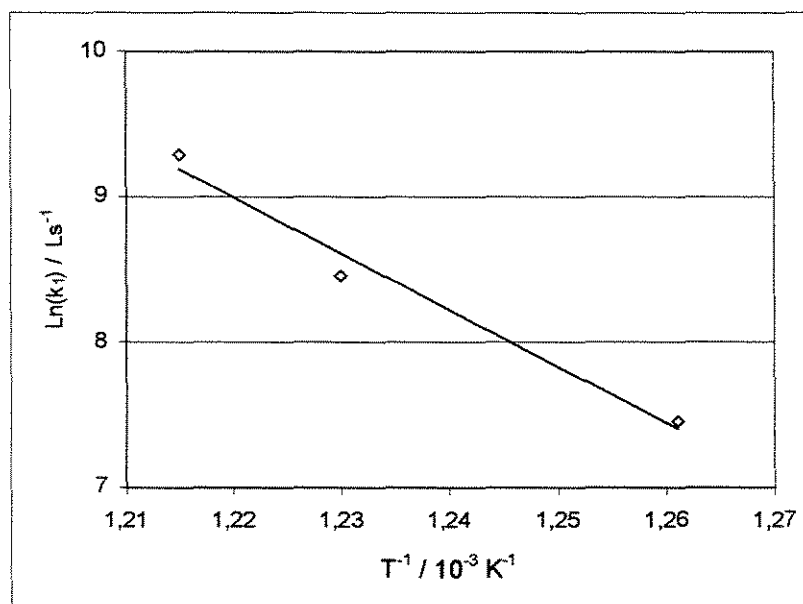


Figura 4.68. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6,4%V). $Y = -38856x + 56,4$, $R^2 = 0,9785$.

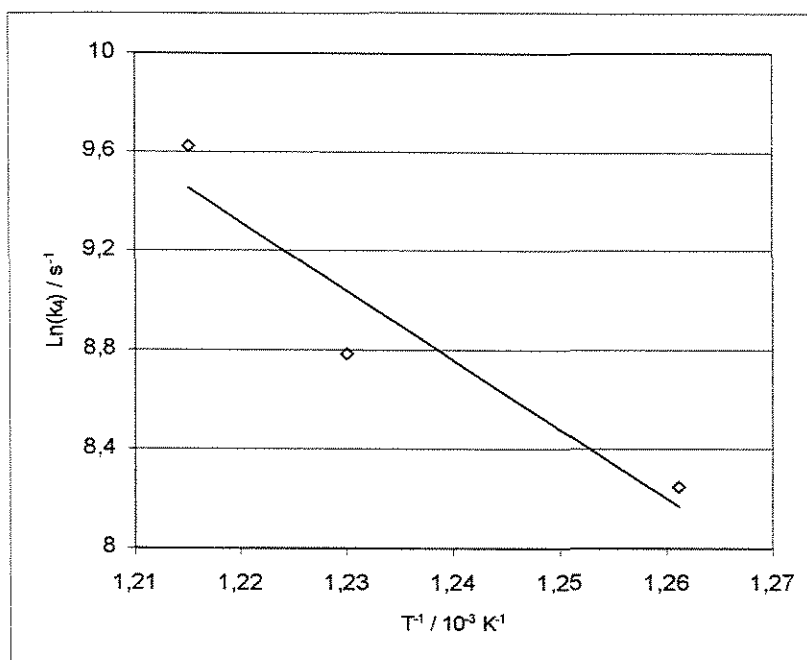


Figura 4.69. Energia de ativação do catalisador de vanádio suportado (1:2[Mg:Si]/6,4%V).
 $Y = -27986x + 43,458$, $R^2 = 0,9002$.

Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial referente à reação de formação de HCHO nos catalisadores de molibdênio são apresentados na Tabela 4.28.

Tabela 4.28. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais referente a formação de HCHO para os catalisadores de molibdênio.

Catalisador	Energia de Ativação (E_a) / kJmol^{-1}	Fator Pré-Exponencial (A) / s^{-1}
0:1[Mg:Si]/0,1%Mo	144,63	$2,58 \times 10^{13}$
0:1[Mg:Si]/3,25%Mo	268,48	$3,56 \times 10^{21}$
0:1[Mg:Si]/6,4%Mo	135,98	$2,97 \times 10^{13}$
1:3[Mg:Si]/1,675%Mo	312,92	$1,63 \times 10^{24}$



Considerando-se os catalisadores com o mesmo suporte (0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; 3,25%Mo e 6,4%Mo), pode-se verificar que os valores de energia de ativação encontrados para a reação de formação de HCHO são próximos entre si, salvo o valor encontrado para o catalisador com 3,25%Mo, o qual equivale a um valor cerca de 2 vezes maior comparado com o menor valor encontrado para esse parâmetro (catalisador com 6,4%). No entanto, vale ressaltar que o valor de energia de ativação para catalisador com 3,25% foi obtido através de coeficientes de equações de retas cujo ajuste linear apresentou um valor de coeficiente de correlação (R^2) de 0,6, o que pode ter influenciado na diferença dos valores apresentados.

Comparando-se os valores encontrados para os catalisadores com o mesmo suporte (0:1[Mg:Si]/0,1%Mo; 3,25%Mo e 6,4%Mo) e o catalisador 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo, observa-se que para esta última superfície catalítica a energia de ativação para a abstração do primeiro hidrogênio da molécula de CH_4 (formação de HCHO) é cerca de 2,3 vezes maior que o menor valor encontrado para os catalisadores suportados em sílica. Esse fato deve estar relacionado com as espécies ativas presentes nas superfícies catalíticas consideradas, o que é observado ao se comparar os valores dos fatores pré-exponenciais desses catalisadores, ou seja, verifica-se que se faz necessário uma quantidade de choques efetivos da molécula de CH_4 contra os sítios ativos localizados na superfície do catalisador 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo da ordem de 10^{24} para que a molécula de CH_4 possa ser ativada e transformada em HCHO, ao passo que para os catalisadores suportados em sílica a quantidade de choques efetivos é da ordem de 10^{13} , isto é, a reatividade da molécula de CH_4 é maior nos catalisadores suportados em sílica do que no catalisador 1:3[Mg:Si]/1,675%Mo, ratificando-se a hipótese de que a introdução de MgO na formulação dos catalisadores estudados causa possíveis perdas de áreas superficiais ativas para a reação em questão.

Os valores de energia de ativação e de fator pré-exponencial para as reações de formação de HCHO e de CO_2 , e para a decomposição de HCHO referentes aos catalisadores de vanádio são apresentados na Tabela 4.29.



Tabela 4.29. Valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais referente a formação de HCHO, de CO e de CO₂ para os catalisadores de vanádio.

Catalisador	E _{a1} / kJ mol ⁻¹	A ₁ / s ⁻¹	E _{a2} / kJ mol ⁻¹	A ₂ / s ⁻¹	E _{a4} / kJ mol ⁻¹	A ₄ / s ⁻¹
0:1[Mg:Si]/ 0,1%V	554,13	$4,39 \times 10^{40}$	-	-	-	-
0:1[Mg:Si]/ 3,25%V	94,82	$2,24 \times 10^{10}$	236,86	$1,1 \times 10^{22}$	291,33	$8,3 \times 10^{21}$
1:2[Mg:Si]/ 6,4%V	323,06	$3,1 \times 10^{24}$	-	-	232,68	$7,5 \times 10^{18}$

De acordo com os resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para os catalisadores de vanádio, apresentados na Tabela 4.29, observa-se que o catalisador 1:2[Mg:Si]/6,4%V apresentou maiores valores de energia de ativação e de fator pré-exponencial para a reação de formação de HCHO em relação a reação de formação de CO₂. A diferença encontrada para esses parâmetros referentes à essas reações na mesma superfície catalítica sugere a ocorrência de mecanismos diferentes para tais reações, ou seja, a formação de CO₂ deve ser proveniente da oxidação de CO ao invés da oxidação de CH₄, visto que a partir da análise dos valores de fator pré-exponencial pode-se verificar que a quantidade de choques efetivos para a formação de CO₂ é da ordem de 10¹⁸, e no entanto, a quantidade de choques efetivos para a ativação e transformação do CH₄ em HCHO é da ordem de 10²⁴, indicando que a molécula de CH₄ é bastante estável, sendo portanto pouco reativa, quando comparada com a molécula de CO, por exemplo.

Outra observação pertinente aos valores apresentados na Tabela 4.29 refere-se a energia de ativação e ao fator pré-exponencial relacionados as reações de degradação de HCHO e formação de CO₂ encontrados para o catalisador 0:1[Mg:Si]/3,25%V, isto é,



observa-se que os valores desses parâmetros são praticamente da mesma ordem de grandeza, sugerindo que as moléculas de HCHO e CO apresentam reatividades semelhantes na referida superfície catalítica.



5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que as espécies de Mo e V formadas nas superfícies dos catalisadores estudados ($\text{MoO}_x/\text{MgO-SiO}_2$ e $\text{VO}_x/\text{MgO-SiO}_2$), altamente dispersas, são ativas para a reação de oxidação parcial do metano. Esse estudo permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A respeito das técnicas de caracterização utilizadas:

A área BET e o volume de poros apresentaram uma redução de aproximadamente 78% com o acréscimo de Mg na composição dos suportes de óxidos mistos, enquanto que o tamanho de poros apresentou um crescimento paulatino de até 56%;

A técnica de adsorção seletiva de O_2 demonstrou que os sólidos suportados em sílica apresentaram maiores valores de razão O/Mo ou $\text{O}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ em relação aos sólidos contendo o elemento Mg em sua formulação, observando-se que a interação óxido metálico-suporte é mais acentuada na magnésia, o que provoca uma menor mobilidade das espécies superficiais e conseqüentemente, uma menor adsorção de O_2 ;

Para os catalisadores suportados em óxidos mistos o aumento nos valores da quantidade de O_2 adsorvida está mais relacionado ao aumento da quantidade de sílica na formulação do que com o aumento do teor metálico, o que pode ser conseqüência da formação de compostos básicos de óxidos de molibdênio ou de vanádio, reduzindo assim a quantidade de sítios ativos para a reação de redução/oxidação da superfície do catalisador com H_2/O_2 ;

As análises de DRX demonstraram que as espécies MoO_x estão bem dispersas na superfície dos catalisadores de $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$. Os sólidos VO_x/SiO_2 apresentaram um aumento da intensidade do pico referente à fase V_2O_5 . Os sólidos de Mo e V suportados em



óxidos mistos (1:3[Mg:Si] e 1:2[Mg:Si], respectivamente) apresentaram um decréscimo da intensidade dos picos referentes ao suporte após a adição das suas respectivas fases ativas;

- A respeito dos testes catalíticos:

Observa-se um aumento da conversão de O_2 com o aumento do conteúdo superficial de metal (Mo e V) para os catalisadores com o mesmo suporte (sílica) (3,25% > 6,4% > 0,1%);

O comportamento dos dados apresentados nos gráficos de seletividade vs conversão de O_2 para os catalisadores 1:3[Mg:Si]1,6%Mo e 1:2[Mg:Si]6,4%V demonstrou apenas a formação de CO e CO_2 , indicando está relacionado com a formação de molibdatos e vanadatos de Mg nas superfícies desses catalisadores, mencionados na literatura como espécies que favorecem a oxidação de CH_4 ;

Os resultados apresentados nos gráficos de seletividade vs conversão de O_2 para os catalisadores de Mo e V suportados em sílica indicaram que os produtos de oxidação parcial foram favorecidos por altas razões molares de $CH_4:O_2$ (11 > 9 > 7);

Os resultados apresentados nos gráficos de seletividade vs conversão de O_2 para os catalisadores estudados sugerem que a seletividade para HCHO decresce com o aumento da conversão de O_2 , em contra partida, um aumento imediato da seletividade para CO e CO_2 (com menos intensidade) é observado;

Confirmou-se que para a formação de CH_3OH se faz necessário teores moderados de óxidos metálicos, uma vez que apenas os catalisadores 0:1[Mg:Si]0,1% e 3,25%Mo apresentaram consideráveis seletividades para esse produto (32% e 18%, respectivamente);

No caso dos catalisadores de molibdênio onde foi possível obter os valores de k_1 , k_2 e k_4 , observa-se que a constante de velocidade k_2 é cerca de 300 vezes maior do que a constante de velocidade k_1 , correspondente a formação de HCHO, e que esta é cerca de 10 vezes maior que a constante k_4 , referente a formação de CO_2 . Verificando-se desta forma que para baixas conversões a seletividade para HCHO se aproxima de 100%, enquanto a



seletividade a CO_2 se mantém em valores baixos, mostrando que em condições diferenciais (conversão de $\text{CH}_4 < 10\%$) a velocidade de formação de HCHO é maior que a velocidade de formação de CO_2 . No entanto, para os catalisadores de vanádio a constante de velocidade para a reação de decomposição do HCHO (reação 42), k_2 , apresenta-se até 400 vezes maior que a constante de velocidade para a formação de HCHO, k_1 , mostrando a baixa estabilidade do HCHO em condições de reação.



6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDRADE, H. M. C., LIMA, A. A. G., NELE, M. MORENO, E. L. Composition effects on the activity of Cu-ZnO-Al₂O₃ based catalysts for the water gas shift reactions: a statistical approach. Applied Catalysis A: General, vol. 171, p. 31 – 43, 1998.

BAÑARES, M. A., FIERRO J. L. G., MOFFAT J. B. The partial oxidation of methane on MoO₃/SiO₂ catalysts: influence of the molybdenum content and type of oxidant. Journal of Catalysis, vol. 142, p. 406-417, 1993.

BAÑARES, M. A., HU, H., WACHS, I. E. Molybdena on silica catalysts: role of preparation methods on the structure-selectivity properties for the oxidation of methanol. Journal of Catalysis, vol. 150, p. 407-420, 1994.

BAÑARES, M. A., HU H. C. AND WACHS I. E. Genesis and stability of silicomolybdic acid on silica-supported molybdenum oxide catalysts: *in-situ* structural-selectivity study on selective oxidation reactions. Journal of Catalysis, vol. 155, p. 249-255, 1995.

BAÑARES, M. A., CARDOSO, J. H., HUTCHINGS, G. J., BUENO, J. M. C., FIERRO, J. L. G. Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyd over V₂O₅/SiO₂ catalysts: role of NO in gas phase. Catalysis Letters. Vol 56, p. 149 – 153, 1998.

BORWIN, T. M, Borwin the Intuitive Chromatography Software, Release 1.21, JMBS Developpements, France, 1994.

CAMPBELL, K. D., ZHANG H., LUNSFORD, J. H. Methane activation by the lanthanide oxides. Journal Physical Chemistry, vol. 92, p. 750 – 753, 1988.

CHE, M., CANOSA, B., GONZALEZ-ELIPE, A. R. Use of carbon monoxide and third-derivative EPR spectra to probe the coordination of surface vanadium(4+) ions on reduced vanadium pentoxide (V₂O₅)/silicon dioxide catalysts. Journal of Physical Chemistry, vol. 90, p. 618 – 621, 1986.

CONPET – Programa Nacional de Racionalização do Uso dos Derivados de Petróleo e do Gás Natural. Gás natural: informações técnicas. Disponível em: <http://www.conpet.gov.br>. consultado em: março/2003.



CHEN, S. Y., WILLCOX, D. Effect of vanadium oxide loading on the selective oxidation of methane over V_2O_5/SiO_2 . Ind. Eng. Chem. Res., vol. 32, p. 584-587, 1993.

CULLIS, C. F., KEENE, D. E., TRIMM, D. L. Studies of the partial oxidation of methane over heterogeneous catalysts. Journal of Catalysis, vol. 19, p. 378 - 385, 1970.

DEBOY, J. M., HICKS, R. F. The oxidative coupling of methane over alkaline-earth promoted La_2O_3 . Journal Chemical Society: Chemical Commun, p. 982 – 984, 1988.

DRY, M. E. The sasol fischer-tropsch process. Applied Industrial Catalysis II, cap. V. Ed. Leach, B. E. N. Y., Academic Press, 1983.

FARALDOS, M., *et alli*. Comparision of silica-supported MoO_3 and V_2O_5 catalysts in the selective partial oxidation of methane. Journal Catalysis, vol. 160, p. 214-221, 1996.

FENG, Y., NIIRANEN, J., GUTMAN, D. Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane. 1. Methyl radical production on 1% strontium/dilanthanum trioxide. Journal Physical Chemical, vol. 95, p. 6558 – 6563, 1991.

FIERRO, J. L. G., GAMBARO, L. A., COOPER, T. A., KREMENIC, G. Structure and activity of silica-supported vanadia catalysts for the oxidation of propylene. Applied Catalysis, vol. 6, p. 363 – 378, 1983.

FRIEDMAN, R. M., FREEMAN, J. J., LYTLE, F. W. Characterization of Cu/Al_2O_3 catalysts. Journal of Catalysis, vol.55, p.10-28, 1978.

GASENERGIA. Gás natural. Disponível em: <http://www.gasenergia.gov.br>. consultado em: março/2003.

GRUNERT, W., ELMASIDES, C., KONDAKIDES, D. I., VERYKIOS, X. E. XPS and FTIR study of Ru/Al_2O_3 and Ru/TiO_2 catalysis: reduction characteristics and interaction with a methane-oxygen mixture. Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, 5227-5239, 1999.

HAGGIN, J. Efforts intensify to convert methane to fuels directly. Chemical Engineering News, p. 22 – 28, 1987.



HINDERMANN, J. P., HUTCHINGS, G. J., KIENNERMANN, J. Mechanistic aspects of the formation of hydrocarbons and alcohols from CO hydrogenation. Journal Catalysis Review - Science Engineering, vol. 35, p. 1-127, 1993.

IWAMOTO, M.; LIU, R. S.; LUNSFORD, J. H. Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum oxide supported on silica. Journal Chemical Society Chemical Commun, vol. 1, p. 78-79, 1982.

KELLER, G. E., BHASIN, M. M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane I. Deternation of active catalysts. Journal of Catalysis, vol. 73, p. 9 – 19, 1982.

KENNEDY, M. *et alii*. Selective oxidation of methane to formaldehyde: comparison of the role of promoters in hydrocarbon rich and lean conditions. Catalysis Today, vol. 13, p. 447-454, 1992.

KHAN, M. M., SOMORJAI, G. A. A kinetic study of partial oxidation of methane with nitrous oxide on a molybdena-silica catalyst. Journal Catalysis, vol. 91, p. 263, 1985.

LEE, J. S., OYAMA, S. T. Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons. Catalysis Review Science Engineering, vol. 30, p. 249 – 280, 1988.

LEGRACIE, F. B. – Acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores Li-Mn/MgO-SiO₂ – Dissertação de mestrado, Unicamp, 1999.

LUNSFORD, J. H., LIU, H. F., LIU, R. S., LIEW, K. Y., JOHNSON, R. E. Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica. Journal of American Chemical Society, vol. 106, p.4117, 1984.

LUNSFORD, J. H., ITTO, T. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide. Nature, vol. 314, p. 721 – 722, 1985.

LUNSFORD, J. H. The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons. Natural Gas Conversions, vol.3. 1991.

LUNSFORD, J. H., ROSYNECK, M. P., PAK, S. Conversion of methyl radicals to methanol and formaldehyde over molybdenum oxide catalysts. Journal of Physical Chemistry, vol. 98, p. 11786 – 11790, 1994.



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

LUNSFORD, J. H., PAK, S. Thermal effects during the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts. Applied Catalysis A: General, vol 168, p. 131-137, 1998.

LUNSFORD J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. Catalysis Today, vol 63, p. 165-174, 2000.

MANN, R.S., DOSI, M.K. Partial oxidation of methane to formaldehyde over halogen modified catalyst. Journal Chemical Technology Biotechnology, vol. 29, p. 467-479, 1979.

MARTIM, E. – Reação de acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂ – Dissertação de mestrado, Unicamp, 1997.

MIYAMOTO, A.; YAMAZAKI, Y.; INOMATA, M.; MURAKAMI, Y. Determination of the number of vanadium=oxygen species on the surface of vanadium oxide catalysts. 1. unsupported vanadium pentoxide and vanadium pentoxide/titanium dioxide treated with an ammoniacal solution Journal of Physical Chemistry, vol. 85, p. 2366 – 2372, 1981.

MIYAMOTO, A., INOMATA, M., MURAKAMI, Y. Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition. Journal of Catalysis, vol. 62, p. 140-148, 1980.

MOFFAT, J. B., KASZTELAN, S. Oxidation of methane on heteropolyoxametalates II. Nature and stability of the supported species. Journal of Catalysis, vol. 109, p. 206-211, 1988.

MURAKAMI, Y.; INOMATA, M.; MORI, K.; UI, T.; SUZUKI, K.; MIYAMOTO, A.; HATTORI, T. In: Preparation of Catalysts III; PONCELET, G., GRANGE, P., JACOBS, P. A., Eds. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, p. 531, 1983.

NAGAMOTO, H., AMANUMA, K., INOUE, H. Oxidation over perovskite-type oxide containing alkaline-earth metal. Chemical Letter, p. 237-240, 1988.



NAG, N. K.; CHARY, K. V. R.; REDDY, B.M., RAO, B. R., SUBRAHMANYAM, V. S. Characterization of supported vanadium oxide catalysts by low temperature oxygen chemisorption technique: I. The $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ system. Applied Catalysis, vol. 9, p. 225-233, 1984.

NAG, N. K.; CHARY, K. V. R.; RAO, B. R., SUBRAHMANYAM, V. S. Characterization of supported vanadium oxide catalysts by low temperature oxygen chemisorption technique: II. The V_2O_5/SiO_2 system Applied Catalysis, vol. 31, p. 73-85, 1987.

NARAYANA, A., NARASIMHAN, C., KEVAN, L. Determination of the coordination geometry of supported vanadium catalysts by electron spin echo modulation analysis. Journal of Catalysis, vol. 79, p. 237-239, 1983.

OYAMA, S. T., WENT, G. T., BELL, A. T. Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts. Journal of Physical Chemistry, vol 94, p. 4240 – 4246, 1990.

OYAMA, S. T., HUANG, L., DESIKAN, A. N. Oxygen chemisorption and laser Raman spectroscopy of unsupported and silica-supported molybdenum oxide. Journal of Physical Chemistry. vol. 95, p. 10050 – 10056, 1991.

OYAMA, S. T., WENT, G.T., LEWIS, K.B., BELL, A.T., SOMORJAI, G.A. Oxygen chemisorption and laser Raman spectroscopy of unsupported and silica-supported vanadium oxide catalysts. Journal of Physical Chemistry, vol. 93, p. 6786 – 6790, 1989.

OTSUKA, K., HATANO, M. The catalysts for the synthesis of formaldehyde by partial oxidation of methane. Journal of Catalysis, vol. 108, p. 252-255, 1987.

OTSUKA, K. et alli. Proc. 9th Int. Congress of Catalysis, Calgary, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, II, 915. vol. 915. 1988.

PARMALIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F. Partial oxidation of methane to formaldehyde: a theoretic-experimental approach to process design and catalyst development. Journal of Catalysis, vol. 207, p. 232-236, 2002.

PARMALIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F., SOKOLOVSKII, V., GIORDANO, N. A comparative study of the partial oxidation of methane to formaldehyde on bulk and silica supported MoO_3 and V_2O_5 catalysts. Catalysis Today, vol. 28, p. 363-371, 1996.



PARMALIANA, A., ARENA, F., Working mechanism of oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde I. Catalytic behaviour of SiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, TiO_2 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ systems. Journal of Catalysis, vol. 167, p. 57-65, 1997.

PARMALIANA, A., ARENA, F., GIORDANO, N. Working mechanism of oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde II. Redox properties and reactivity of SiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, TiO_2 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ systems. Journal of Catalysis, vol. 167, p. 66-76, 1997.

PARMALIANA, A., ARENA, F., MICELI, D., SOKOLOVSKII, V., GIORDANO, N. On the nature of the catalytic activity of silica-based oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde with O_2 . Journal of Catalysis, vol. 148, p. 514-523, 1994.

PARMALIANA, A., FRUSTERI, F., MICELI, D., MEZZAPICA, A., SCURREL, M. S., GIORDANO, N. A basic approach to evaluate methane partial oxidation catalysts. Journal of Catalysis, vol. 143, p. 262-274, 1993.

PARMALIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F. Kinetics of the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst. AIChE Journal, vol. 46, p. 2285-2294, 2000.

PARMALIANA, A., COVILLE, N.J., ESKENDIROV, I., SOKOLOVSKII, V., MAKOA, M. Methane partial oxidation: challenge and perspective. Catalysis Today, vol. 42, p. 191-195, 1998.

PITCHAI, R.; Klier, K. Partial oxidation of methane. Catalysis Review Science Engineering, vol. 28, p. 13-88, 1986.

ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF, C.; AMIROUCHE, M.; CHE, M.; TATIBOUET, J.M.; FOURNIER, M. Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates. I. Mo/SiO_2 catalysts prepared from hexamolybdate. Journal Catalysis, vol. 125, p. 292-310, 1990.

ROOZEBOOM, F., MITTELMEIJER-HAZELEGER, M. C., MOULIJN, J. A., DE BEER, V. H. J., GELLINGS, P. Vanadium oxide monolayer catalysts I. A Raman spectroscopic and temperature programmed reduction study of monolayer and crystal-type vanadia on various supports. Journal of Physical Chemistry, vol. 84, p. 2783, 1980.

SIDJABAT, O., TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S. The preparation and properties of magnesia catalyst supports. Journal Chemical Technology Biotechnology, vol. 56, p. 241-245, 1993.



SMITH, J. M. Chemical engineering kinetics. 2ed. New York: McGraw Hill Books, 1970, 612 p.

SPENCER, N. D., PEREIRA, C. J. Partial oxidation of CH_4 to HCHO over $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ catalyst: a kinetic study. AIChE Journal. Vol 33, n. 11, p. 1808 – 1812, nov 1987.

SPENCER, N. D. Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen. Journal of Catalysis, vol. 109, p.187, 1988.

SPENCER, N. D., PEREIRA, C. J. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ - Catalyzed methane partial oxidation with molecular oxygen. Journal of Catalysis, vol. 116, p. 399, 1989.

SPENCER, N. D., GRASSELLI, R. K., PEREIRA, C. J. The effect of sodium on the $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ -Catalyzed partial oxidation of methane. Journal of Catalysis, vol. 126, p.546, 1990.

TANAKA, T.; TSUCHITANI, R.; OOE, M.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. Isotopic oxygen heteroexchange between acetone and a lattice of vanadium oxide supported on silica: a new method for the determination of the number of surface $\text{V}=\text{O}$ species. Journal of Physical Chemistry, vol.90, p. 4905 – 4908, 1986.

TRIFIRÒ, F. The chemistry of oxidation catalysts based on mixed oxides. Catalysis Today, vol. 41, p. 21-35, 1998.

WACHS I. E., HERMAN, R. G., SUN, Q., SHI, C., Klier, K., WANG, C., HU, H., BHASIN, M. M. Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde. Catalysis Today, vol. 374, p. 1-14, 1997.

WACHS, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: supported metal oxide catalysts. Catalysis Today, vol 27, p. 437-455, 1996.

WACHS, I. E., HU, H. C. BARE, S. R. Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts - characterization by Raman and $\text{Mo } l(3)\text{-edge XANES}$. Journal of Physical Chemistry, vol 99, p. 10897, 1995.

WACHS, I. E., HU, H., WALZER, J. F., FEHER, F. J., DAS, N., ECKERT, H. Bonding states of surface vanadium (V) oxide phases on silica: structural characterization by $^{51}\text{VNMR}$ and Raman spectroscopy. Journal of Physical Chemistry, vol 97, p. 8240-8243, 1993.



WACHS, I. E., TUREK, A. M., MACHEJ, T., HABER, J. Monolayer V_2O_5/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 catalysts prepared by different methods. Applied Catalysis, vol. 70, p. 115-128, 1991.



APÊNDICE

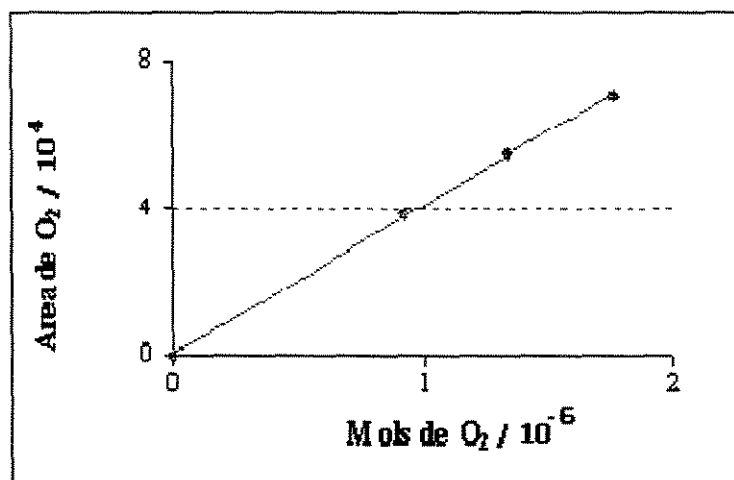


Figura A1. Curva de calibração do oxigênio (O_2). $Y = 4e^{+10}x + 495,06$, $R^2 = 0,9993$.

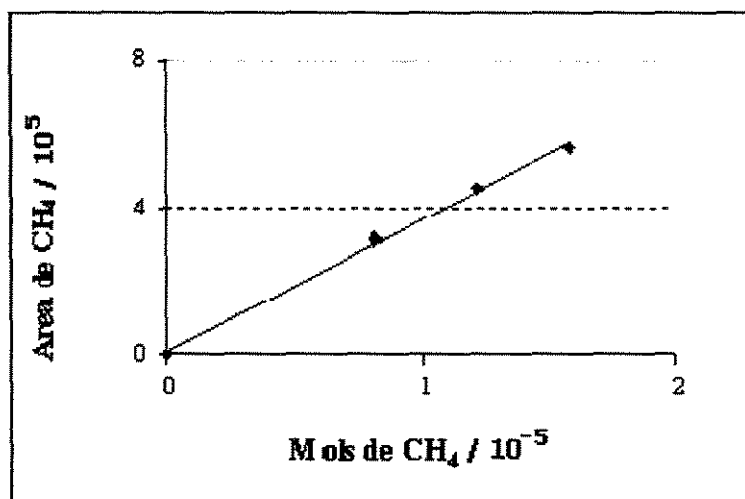


Figura A2. Curva de calibração do metano (CH_4). $Y = 4e^{+10}x + 8875,2$, $R^2 = 0,9962$.

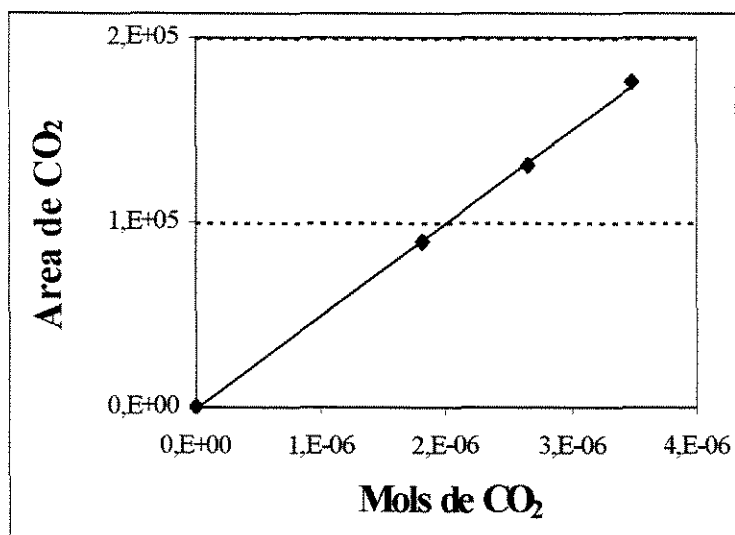


Figura A.3. Curva de calibração do dióxido de carbono (CO₂). $Y = 5e^{+10}x + 885,16$, $R^2 = 0,9962$.

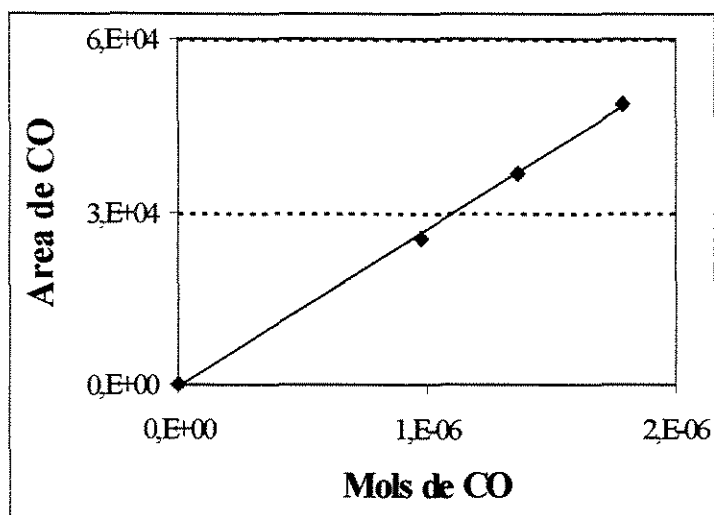


Figura A.4. Curva de calibração do monóxido de carbono (CO). $Y = 3e^{+10}x - 388,85$, $R^2 = 0,9992$.

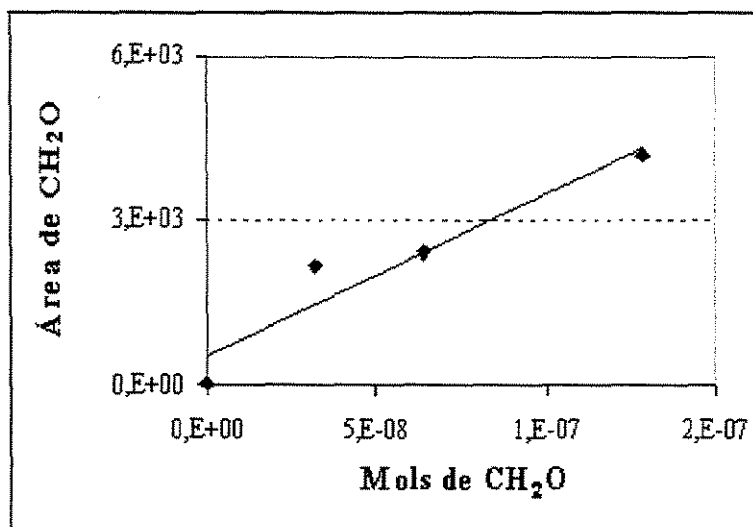


Figura A.5. Curva de calibração do formaldeído (CH₂O). $Y = 3e^{+10}x + 521,6$, $R^2 = 0,9085$.

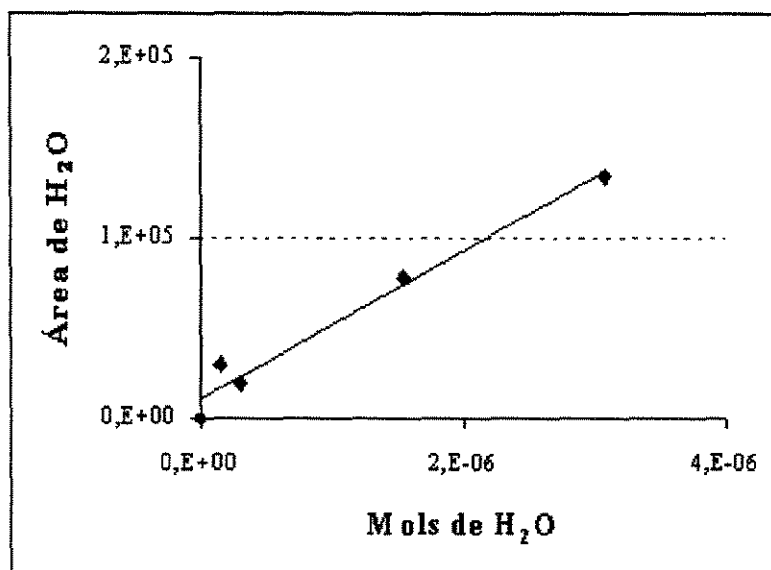


Figura A.6. Curva de calibração da água (H₂O). $Y = 4e^{+10}x + 10839$. $R^2 = 0,9713$.

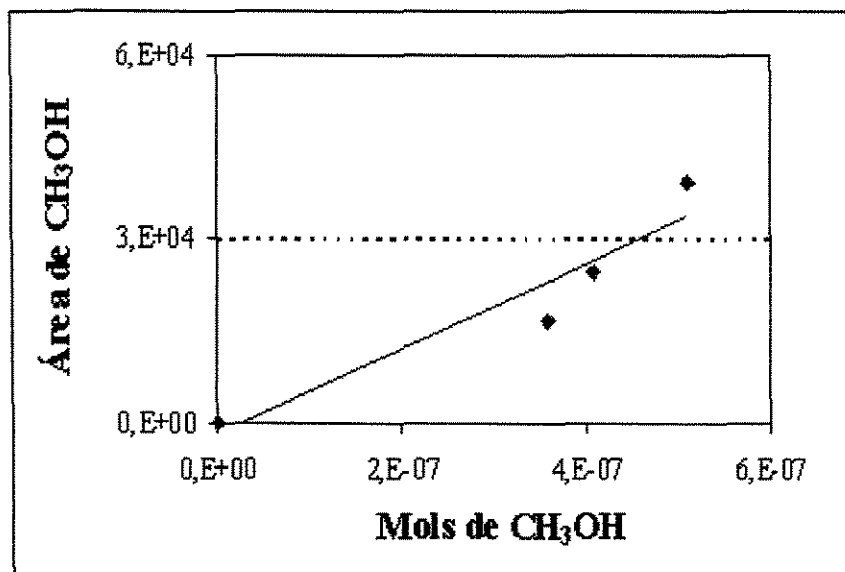


Figura A.7. Curva de calibração do metanol (CH₃OH). $Y = 7e+10x - 2181,7$, $R^2 = 0,9025$.