

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Acoplamento oxidativo de metano
sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂**

Emerson Martim

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado

Campinas - SP - Brasil

1997



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

Acoplamento oxidativo de metano
sobre catalisadores de Li/MgO-SiO_2

Emerson Martim

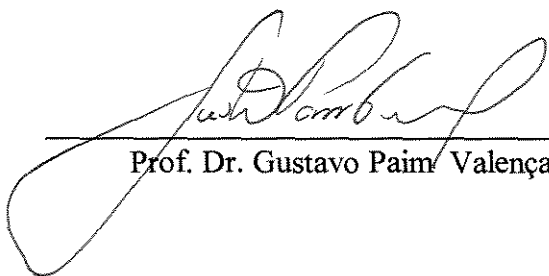
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química, como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de mestre em Engenharia Química.
**Área de concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos**

Campinas - SP - Brasil

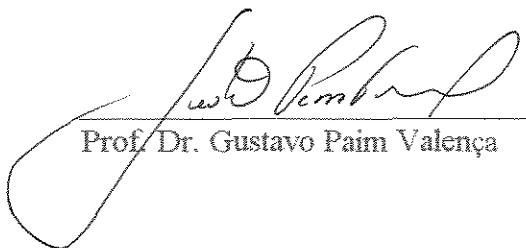
1997

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo Engenheiro Químico Emerson Martim e aprovada pela comissão julgadora em 27 de agosto de 1997.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

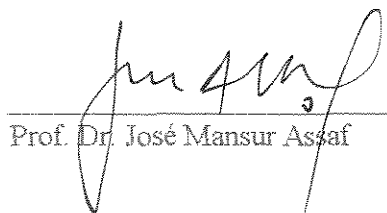
Dissertação defendida e aprovada em 27 de agosto de 1997 pela banca
examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



Prof. Dr. Renato Sprung



Prof. Dr. José Mansur Assaf

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ter sido concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao grande arquiteto do Universo por mais esta oportunidade.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, orientador deste trabalho, pelo grande incentivo e ajuda.

A meus pais e minha irmã pelo incentivo em todos os momentos de minha vida.

A minha namorada Renata, pelo amor e compreensão.

A todos os amigos do laboratório.

Ao Prof. Dr. César Costapinto Santana - DTB/FEQ/UNICAMP, pelo empréstimo do cromatógrafo.

Ao Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, da Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP, pela ajuda na caracterização dos materiais por raios-X.

Ao Sr. Turíbio Gomes Soares Neto do INPE de Cachoeira Paulista-SP, pela realização das análises termogravimétricas.

Ao Engenheiro Alexandre Elias Malavazzi pela ajuda nas artes gráficas das figuras.

Ao técnico Sandro Zela - DESQUI/FEQ/UNICAMP pela ajuda na caracterização química.

À CAPES pela ajuda financeira.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1	Acoplamento oxidativo de metano	3
2.2	Mecanismo de reação	6
2.3	Reação de acoplamento oxidativo de metano sobre Li/MgO	12
2.4	Reação sobre o catalisador Li/(MgO-SiO ₂)	16
2.5	O sólido precursor MgO-SiO ₂	18
2.6	Características dos reagentes	19
2.7	Síntese do capítulo	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Descrição da preparação dos catalisadores	21
3.1.1	Preparação dos precursores	21
3.1.2	Adição de lítio aos precursores	22
3.2	Descrição da instalação experimental	24
3.2.1	Cilindro de gases	25
3.2.2	Forno	26
3.2.3	Variador de potência	26
3.2.4	Controlador de temperatura	26
3.2.5	Cromatógrafo	27
3.3	Condições de operação do cromatógrafo	27
3.4	Condições operacionais do desenvolvimento da reação	27
3.4.1	Ativação do catalisador e reação de acoplamento	28
3.5	Caracterização dos sólidos precursores	28
3.5.1	Análise termogravimétrica e termodiferencial	28

3.5.2 Difração de raios-X	29
3.5.3 Adsorção física de nitrogênio	29
3.6 Curva de calibração dos componentes e método de cálculo	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Análise termogravimétrica	31
4.2 Análise termodiferencial	34
4.3 Difração de raios-X	36
4.3.1 Difração de raios-X dos precursores com diferentes razões Mg:Si	36
4.3.2 Difração de raios-X dos sólidos com diferentes teores de lítio	38
4.4 Medida da área superficial e volume de poros	65
4.5 Reação de acoplamento oxidativo de metano	67
4.5.1 Variação da atividade do catalisador com o tempo	71
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
5.1 Conclusões	81
5.2 Sugestões	82
APÊNDICE	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

Lista de Figuras

Figura 1 - Atividade e Seletividade a hidrocarbonetos C_2 de diferentes catalisadores na reação de acoplamento oxidativo de metano	5
Figura 2 - Fluxograma do equipamento experimental instalado no laboratório	24
Figura 3 - Análise termogravimétrica dos sólidos precursores, anterior à calcinação e adição de lítio	41
Figura 4 - Análise termogravimétrica do precursor A ($Mg:Si = 1:0$) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor A	42
Figura 5 - Análise termogravimétrica do precursor B ($Mg:Si = 4:1$) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor B	43
Figura 6 - Análise termogravimétrica do precursor C ($Mg:Si = 1:1$) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor C	44
Figura 7 - Análise termogravimétrica do precursor D ($Mg:Si = 1:4$) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor D	45
Figura 8 - Análise termogravimétrica do precursor E ($Mg:Si = 0:1$) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor E	46
Figura 9 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $Li/(Mg+Si) = 0,5$	47
Figura 10 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $Li/(Mg+Si) = 1$	48
Figura 11 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $Li/(Mg+Si) = 2$	49

Figura 12 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 4$	50
Figura 13 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor A ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:0$)	51
Figura 14 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor B ($\text{Mg}:\text{Si} = 4:1$)	52
Figura 15 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor C ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$)	53
Figura 16 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor D ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:4$)	54
Figura 17 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor E ($\text{Mg}:\text{Si} = 0:1$)	55
Figura 18 - Análise termodiferencial dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 0,5$	56
Figura 19 - Análise termodiferencial dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 1$	57
Figura 20 - Análise termodiferencial dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 2$	58
Figura 21 - Difrátogramas de raios-X dos precursores, anterior à adição de lítio	59
Figura 22 - Difrátogramas de raios-X do precursor A ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:0$), dos sólidos precursores com diferentes teores de lítio (A0,5 e A4) e do sólido A0,5 após a reação	60
Figura 23 - Difrátogramas de raios-X do precursor B ($\text{Mg}:\text{Si} = 4:1$), dos sólidos precursores com diferentes teores de lítio (B0,5 e B4) e do sólido B0,5 após a reação	61
Figura 24 - Difrátogramas de raios-X do precursor C ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$), dos sólidos precursores com diferentes teores de lítio (C0,5 e C4) e do sólido C0,5 após a reação	62
Figura 25 - Difrátogramas de raios-X do precursor D ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:4$) e do sólido precursor com lítio (D4)	63

Figura 26 - Difrátogramas de raios-X do precursor E (Mg:Si = 0:1), dos sólidos precursores com diferentes teores de lítio (E0,5 e E4)	64
Figura 27 - Conversão de metano na reação de acoplamento oxidativo de metano para os catalisadores testados	73
Figura 28 - Variação da seletividade a C ₂ nos diferentes catalisadores testados sobre os precursores A(Mg:Si = 1:0), B(Mg:Si = 4:1) e C(Mg:Si = 1:1)	74
Figura 29 - Atividade catalítica dos sólidos com diferentes teores de lítio sobre os precursores A (Mg:Si = 1:0), B (Mg:Si = 4:1) e C (Mg:Si = 1:1)	75
Figura 30 - Atividade catalítica dos sólidos com diferentes teores de lítio sobre os precursores A (Mg:Si = 1:0), B (Mg:Si = 4:1) e c (Mg:Si = 1:1)	76
Figura 31 - Seletividade aos compostos formados pela reação a partir do precursor A (Mg:Si = 1:0) com diferentes teores de lítio	77
Figura 32 - Seletividade aos compostos formados pela reação a partir do precursor B (Mg:Si = 4:1) com diferentes teores de lítio	78
Figura 33 - Seletividade aos produtos CO e CO ₂ obtidos na reação pelos catalisadores com diferentes teores de lítio suportados nos precursores A (Mg:Si = 1:0) e B(Mg:Si = 4:1)	79
Figura 34 - Variação da conversão do catalisador A4 com o tempo	80
Figura 35 - Variação da atividade do catalisador A4 com o tempo	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Capacidade de adsorção dos precursores	22
Tabela 2 - Composição percentual de cada sólido precursor na sua preparação	23
Tabela 3 - Área superficial e volume de poros dos precursores e dos catalisadores	65

RESUMO

MARTIM, E. **Acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1997. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

Neste trabalho procurou-se desenvolver a reação de acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂. Estudou-se a influência do teor de lítio e das propriedades ácido-básicas do óxido misto MgO-SiO₂ na reação que se desenvolveu com uma relação de gases na alimentação de N₂:CH₄:O₂ igual a 10:5:1, com o reator à temperatura de 1070K e pressão ambiente. Os óxidos mistos foram preparados por co-precipitação, com relações nominais Mg:Si iguais a 1:0, 4:1, 1:1, 1:4 e 0:1. A adição da solução de Li₂CO₃ se processou pelo método de impregnação incipiente, em diferentes concentrações de lítio, de forma a atingir a seguintes relações de sítios superficiais Li/(Mg+Si): 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0. Os sólidos preparados foram caracterizados por difração de raios-X, análise termogravimétrica e termodiferencial, medida de área superficial BET e volume de poros. Constatou-se que para sólidos preparados a partir do óxido misto MgO-SiO₂, há formação de um novo composto, MgSiO₃. Na reação de acoplamento oxidativo de metano, quanto maior o teor de magnésio no sólido precursor (mais básico o sólido), maior é a conversão de metano e a seletividade a C₂ (C₂H₄ e C₂H₆). Por outro lado, o catalisador que apresenta uma relação equimolar Mg:Si foi o que obteve maior atividade areal, atribuída à presença de MgSiO₃ no precursor, conforme constatado na caracterização.

Palavras chave:

Acoplamento oxidativo de metano, óxido misto, Li/MgO-SiO₂

ABSTRACT

The oxidative coupling of methane on Li/MgO-SiO₂ catalyst was studied in this work. The influence of lithium and acid-basic properties of mixed oxide of MgO-SiO₂ were studied in this reaction, with reactant gas mixture containing N₂, CH₄ and O₂ with a volumetric ratio of 10:5:1. The overall flow rate were 100 cm³ min⁻¹, with the reactor at 1070K and ambient pressure. The mixed oxides were prepared by the co-precipitation method, with nominal ratios Mg:Si of 1:0, 4:1, 1:1, 1:4 and 0:1. Lithium was added as an aqueous solution of Li₂CO₃ by the incipient wetness method, with lithium concentration, obtain the surface sites ratios (Li/Mg+Si) of 0,5; 1,0; 2,0 and 4,0. The solids were characterized by ray-X diffraction, thermogravimetric and thermodifferential analysis and BET surface area.

MgSiO₃ was observed on the mixed oxides of MgO-SiO₂. Both the methane conversion and selectivity to C₂ (C₂H₄ and C₂H₆) increased as the ratio Mg:Si in the solids. On the other hand, the solid with ratio Mg:Si = 1:1 had the largest catalytic activity, attributed the presence of MgSiO₃ in the precursor solid, observed in the characterization.

Key words: Oxidative coupling of methane (OCM), mixed oxides, Li/MgO-SiO₂

1 - Introdução

Metano é maior constituinte do gás natural. Sua importância como principal fonte energética e química do século XXI resulta do aumento das descobertas de reservas mundiais de gás natural. Esta expectativa cresce à medida que há um esgotamento das reservas de óleo e torna-se evidente a influência dos efeitos de compostos derivados de petróleo sobre o meio ambiente. Se a resistência pública para a energia nuclear continuar forte, gás natural provavelmente será a mais importante fonte de energia do próximo século.

Gás natural seco tem uma produção mundial que aumenta cerca de 2% por ano e as reservas constituem mais de 60 anos de produção corrente, contra 44 anos de óleo cru. Além do gás seco, também pode ser encontrado com petróleo (gás associado) quando freqüentemente contém hidrocarbonetos C_2-C_4 , fração conhecida como GLP, ou gás liqüefeito de petróleo. Até algum tempo atrás este gás era queimado no topo das colunas de destilação. Atualmente tem sido usado na reinjeção nos poços de petróleo ou recuperado para uso posterior.

As reservas de gás natural estão estimadas em $1,4 \times 10^{11} \text{ m}^3$, sendo que a maioria desta quantidade está localizada em lugares de difícil transporte. Boa parte está localizada na ex-URSS e no Oriente Médio (Crabtree, 1995). Metano pode ser desprendido das camadas subterrâneas e aterros, sendo que nestes casos pode causar explosões subterrâneas. Há casos em São Paulo e no Rio de Janeiro de explosões em favelas localizadas sobre “lixões”. Metano pode ser obtido também por digestão anaeróbia de lixo e esgoto doméstico.

Como um gás permanente, metano não pode ser liqüefeito com o aumento de pressão, mas somente com refrigeração. Gás natural liqüefeito (LNG) tem sido transportado em barcos desde 1959. Outro meio de transporte que pode ser usado para

o LNG são as tubulações de gás, mas a compressão requerida é de cerca de 80 bars (Crabtree, 1995). Em contraste com o óleo combustível, que apresenta o custo de transporte como o menor fator, o custo do transporte de gás natural é alto. O transporte poderia ser facilitado se fosse possível transformar o metano gasoso em um combustível líquido à temperatura e pressão ambientes, que não necessitasse dos processos de compressão ou refrigeração. Daí advém o grande interesse na conversão de metano em produtos líquidos com maior comprimento da cadeia carbônica. Uma das rotas para a conversão de metano é através da reação de acoplamento oxidativo do gás natural, de forma a transformá-lo em hidrocarbonetos de peso molecular mínimo de cerca de 100 g mol^{-1} , o que reduz o volume do gás a 0,1% do seu valor inicial, facilitando o transporte.

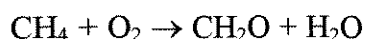
Para que a reação de acoplamento oxidativo de metano a hidrocarbonetos C_2 (C_2H_6 e C_2H_4) ocorra, é necessária uma elevada energia térmica. Na presença de catalisadores, esta reação se desenvolve na faixa de 970-1070K. Não está claro ainda, devido o assunto ser relativamente novo, o mecanismo que se desenvolve a reação. Tem-se constatado que óxidos básicos favorecem a formação de hidrocarbonetos C_2 e que óxidos ácidos favorecem a oxidação total do metano, levando aos óxidos de carbono e água. No entanto, foi constatado também que devido à faixa de temperatura que a reação se processa ser elevada, ocorre a desativação do catalisador, devido à sinterização.

Este trabalho tem como objetivo o estudo de catalisadores de Li/MgO-SiO_2 na reação de acoplamento oxidativo de metano. As variáveis de estudo são a relação acidez-basicidade do óxido misto precursor e a influência de diferentes teores de lítio, que é o sítio ativo da reação, sobre os precursores preparados por co-precipitação. Os sólidos preparados serão caracterizados por difração de raios-X (XRD), adsorção de nitrogênio para medida de área BET e volume de poros, e análises termogravimétrica e termodiferencial.

2 - Revisão da Literatura

2.1 Acoplamento oxidativo de metano

A oxidação total de metano em fase gasosa ocorre segundo uma série de quatro reações químicas, que por sua vez, ocorrem segundo uma seqüência de etapas elementares. Segundo Boudart (1968) as quatro reações químicas são representadas por:



O oxidação parcial de metano produzindo compostos contendo oxigênio, como metanol, formaldeído e gás de síntese e o acoplamento oxidativo de metano formando etano, eteno e outros hidrocarbonetos tem se desenvolvido muito rapidamente (Krylov, 1993).

A conversão direta de metano a produtos de maior peso molecular apresenta problemas termodinâmicos. Por exemplo, na ausência de O_2 a variação da energia livre para a conversão de metano a uma mistura de hidrocarbonetos com dois átomos de carbono (C_2), C_2H_6 e C_2H_4 , não é favorável a uma temperatura menor que 1520K, na pressão atmosférica. Na presença de O_2 , a conversão de CH_4 a C_2 torna-se termodinamicamente favorável, sendo que os produtos favorecidos são óxidos de carbono e água. Para obter produtos intermediários como C_2 ou metanol, deve-se utilizar catalisadores seletivos (Keulks e Yu, 1987). Por exemplo, sobre o catalisador de

molibdato férrico a 743K e uma pressão de 34 bars, a uma conversão de 5,6% de CH_4 , Chellappa e Viswanath (1995) obtiveram metanol e formaldeído, com uma seletividade a estes produtos de 43,5%. Asami et al (1986) testaram um catalisador com 5% PbO/MgO a 1020K e pressão atmosférica, com uma conversão de 13% de metano e obtiveram uma seletividade a C_2 de 72%.

O acoplamento oxidativo de metano é relativamente novo e começou a ser desenvolvido cerca de 15 anos atrás. Historicamente, o estudo da oxidação parcial de metano em produtos valiosos começa com a oxidação de metano a formaldeído. Entretanto, Margolis et al (1984), quando estudaram a oxidação de metano sobre sílica-gel e zeólita NaX a 920K, observaram que CH_4 sofre uma condensação oxidativa como a primeira etapa da conversão. A produção de C_2H_6 obtida foi cerca de 1,5 %.

O interesse pela reação aumentou quando constatou-se que há uma relação entre a eficiência do catalisador com a basicidade do suporte. Suportes ácidos, como alumina e sílica-alumina, favorecem a oxidação total do metano e inibem o acoplamento oxidativo. Ao contrário, suportes básicos como MgO e CaO favorecem o acoplamento oxidativo (Hinsen et al, 1984).

Lunsford e Ito (1985) descrevem um dos trabalhos que impulsionou o estudo do acoplamento oxidativo de metano. A reação é estudada sobre um catalisador de Li/MgO , obtido pela impregnação de MgO em uma solução de Li_2CO_3 , com um subsequente aquecimento. Sobre MgO puro, a produção de C_2 — produto da seletividade em C_2 e da conversão de CH_4 — a 990K é de 1% somente. Sobre um catalisador com 7% Li/MgO , com uma relação de gases $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$, a produção de C_2 atinge 19,6% (conversão de 27,8%, seletividade a C_2 de 50,3%, incluindo cerca de 60% de C_2H_4 e 40% de C_2H_6). Além disso, a seletividade aumenta e a conversão diminui, quando se aumenta a relação $\text{CH}_4:\text{O}_2$.

É difícil comparar resultados de diferentes autores, pois muitos deixam de indicar importantes condições experimentais tais como diferentes tipos e construções do reator, diferentes pressões e tempo de contato. Entretanto acredita-se que existam alguns limites de saída para a máxima produção de hidrocarbonetos. Dados de conversão e seletividade sobre diferentes catalisadores estudados estão mostrados na Figura 1, de acordo com McCarty et al (1990).

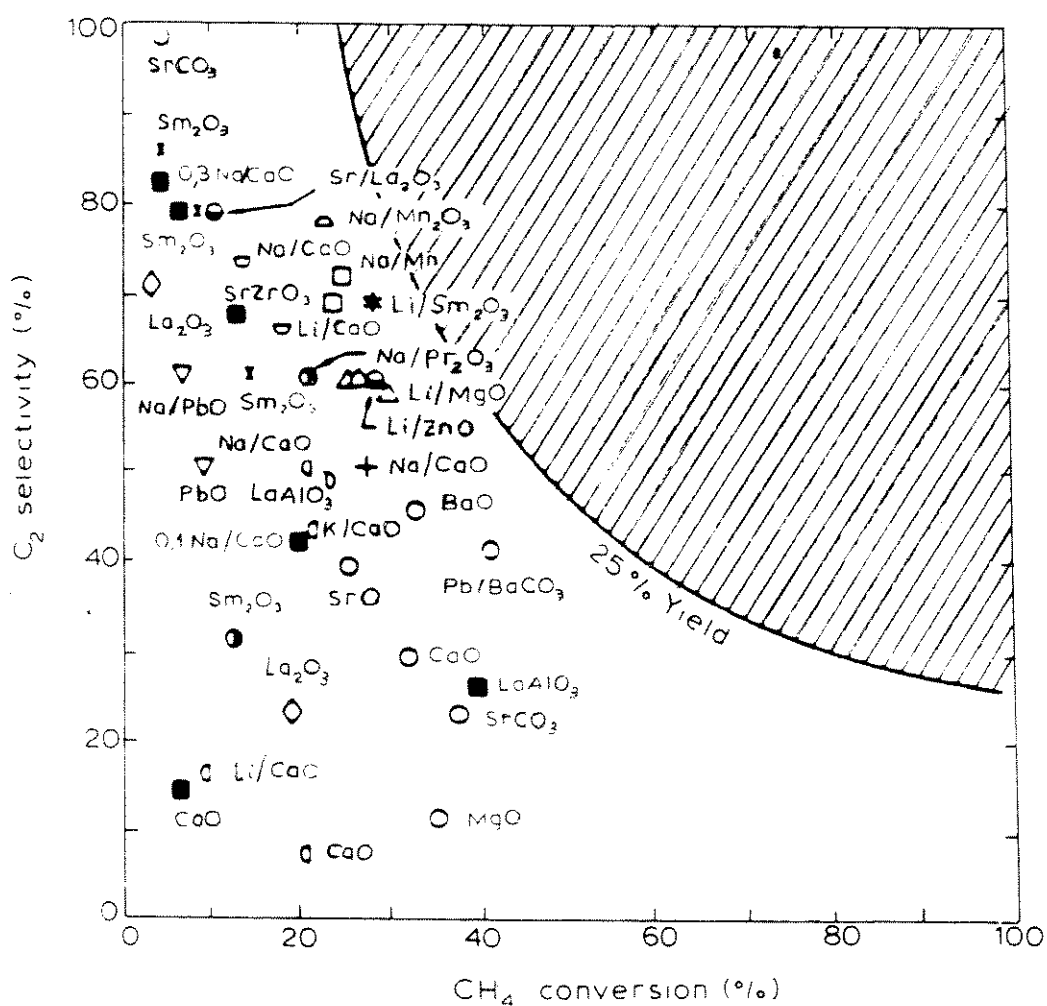


Figura 1 - Conversão de metano e seletividade a hidrocarbonetos C₂ de diferentes catalisadores testados na reação de acoplamento oxidativo de metano

Constata-se na Figura 1 que a baixas conversões, a seletividade é próxima de 100%. A produção depende das condições experimentais e a seletividade diminui com o aumento da conversão. A linha em destaque mostra uma produção limite de cerca de 25%. Alguns trabalhos obtêm uma conversão máxima em torno de 30% (Machida e Enyo, 1987; In, 1990). A melhor faixa de trabalho é entre 970 e 1070 K, região em que a seletividade de C_2 aumenta com o aumento de temperatura. A melhor taxa de reação foi obtida por Lunsford et al (1989) sobre o catalisador de SmO_3 : $828 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ à 1020K.

Muitos catalisadores não são estáveis sob as condições da reação devido à remoção dos componentes ativos da estrutura e devido também ao superaquecimento durante esta reação altamente exotérmica, sinterizando o catalisador. Os catalisadores mais efetivos freqüentemente funcionam bem somente quando a mistura de gases contém baixas concentrações de CH_4 e de O_2 . Assim, a concentração de C_2 na mistura de produtos da reação é baixa, o que pode tornar difícil sua identificação (Krylov, 1993).

2.2 Mecanismo de reação

A reação de acoplamento oxidativo de metano parece ocorrer segundo uma seqüência de etapas elementares que se iniciam na superfície catalítica e prosseguem em fase gasosa (Fang e Yet, 1991).

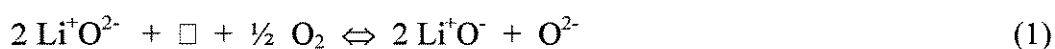
Os resultados mostram que um mecanismo homogêneo-heterogêneo é comum para um grande número de óxidos e permite uma explicação de regularidades gerais de oxidação de metano (Lin et al, 1986).

Não há um consenso a respeito da natureza dos sítios ativos envolvidos no acoplamento oxidativo do metano. Entretanto, diversos trabalhos sugerem que os sítios ativos em um catalisador óxido é o oxigênio superficial, provavelmente um íon peróxido O^- , e não o O^{2-} . Em catalisadores de óxidos de metais alcalinos, este pode existir como o par iônico M^+O^- . O íon peróxido O^- no catalisador de Li_2O/MgO , registrado por ESR, é formado pela substituição de parte dos íons Mg^{2+} da rede cristalina de MgO por íons Li^+ durante a calcinação do catalisador: aquecimento a 1220 K (Ito et al, 1985). Íons Li^+ e Mg^{2+} apresentam aproximadamente o mesmo raio iônico 0,066 e 0,068 nm, respectivamente. A vaga de oxigênio $Li^+ \square$ pode ser encontrada próxima ao íon Li^+ ou ao radical-iônico Li^+-O^- . O número de sítios ativos é provavelmente muito menor que o teor

de lítio total. A quantidade de oxigênio ativo foi determinada pela quantidade de oxigênio adsorvido por uma amostra de 5% Li/MgO, completamente reduzida por H₂ ou CH₄. O valor encontrado foi $5,5 \times 10^{19}$ O m⁻², correspondente à cobertura completa de uma monocamada e quantidade correspondente a somente 1% do teor de lítio total. Se todos íons O⁻ acessíveis para redução estão localizados na superfície, então é bastante provável que todo íon O⁻ tenha outro íon semelhante como um vizinho e a interação entre eles torna difícil a observação de um sinal de O⁻ no espectro ESR. Esta deve ser a razão para somente uma pequena parte dos sítios ativos no Li/MgO (~ 0,03% da quantidade de íons de Li introduzidos) na forma de Li⁺O⁻ ser registrado pelo espectro de ESR (Bychkov et al, 1989).

Conforme cálculos teóricos, Borve e Patterson (1991) constataram que a quebra da ligação CH₃—H sobre o catalisador Li/MgO tem uma barreira potencial muito baixa. A reação é ligeiramente endotérmica. Esta barreira de cerca de 17-25 kJmol⁻¹ é formada devido a interação de CH₄ com uma vaga de Mg²⁺ e um íon O⁻. Sobre MgO puro, um íon O²⁻ é inerte com relação separação do átomo de H e requer uma energia de ativação maior que 290 kJ mol⁻¹. Uma fase contendo excesso de lítio no catalisador de Li/MgO sob as condições de reação produz Li₂CO₃, que cobre a superfície de MgO e envenena parcialmente o catalisador. Entretanto, enquanto o catalisador tem atividade, o excesso de lítio é removido da superfície, provavelmente sob a forma de LiOH (ponto de fusão de 744K), e o CO₂ não é mais adsorvido fortemente na superfície do catalisador (Wang e Lunsford, 1986).

Ito et al (1985) propõe uma seqüência de etapas para o desenvolvimento da reação de acoplamento oxidativo de metano sobre o catalisador de Li/MgO. A geração de sítios ativos é representada por



Onde $\square$ representa uma vaga de oxigênio. A geração de radicais CH₃• é esquematizada por



Onde o radical $\text{CH}_3\bullet$ é o responsável pela sequência da reação de acoplamento. A regeneração do centro ativo da reação, Li^+O^- , pode ser representada pelas seguintes reações:

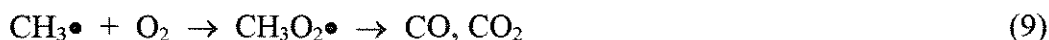


A reação (3) é típica de desidroxilação e requer elevadas temperaturas. A reação (4) requer elevadas temperaturas, pois inclui a dissociação da ligação O—O, e talvez a migração de íons Li^+ . As reações (3) e (4) são as etapas determinantes na produção catalítica de $\text{CH}_3\bullet$, portanto etapas determinantes na reação de acoplamento oxidativo de metano.

O acoplamento de radicais $\text{CH}_3\bullet$, provavelmente em fase gasosa, mas próxima à superfície, produz C_2H_6 , que em seguida reage com íons O^- para produzir C_2H_4



Para a obtenção de CO e CO_2 na reação de acoplamento oxidativo de metano, três rotas são propostas. Em uma das rotas, CO e CO_2 são formados a partir de C_2H_4 obtido na reação (8), entretanto foi constatado experimentalmente que esta não é a principal rota para produção de CO e CO_2 a 800K (Ito et al, 1985). Uma outra rota pode ser representada por



Nesta rota (9), a quantidade de CO e CO_2 dependeria da pressão de O_2 , mas experimentalmente não é observada esta relação (Ito et al, 1985).

Em outra rota possível, radicais metila reagem com íons O^{2-} , resultando em íons metóxi, que se decompõe a uma temperatura suficientemente elevada



A diminuição na produção de CO e CO₂ com o tempo pode ser resultado de uma diminuição na área superficial do catalisador devido à sinterização do catalisador. Uma relação entre a seletividade a CO e CO₂ e a área superficial suporta esta hipótese (Ito et al, 1985).

Desta forma, etano, aparentemente formado pela recombinação de radicais metila, é o produto primário da condensação pelo mecanismo homogêneo-heterogêneo. A correlação entre a taxa de formação de radicais metila e o produto de sua condensação (etano), mostra que a fonte de radicais detectados pelo método de resfriamento é a superfície catalítica externa (Krylov, 1993).

A ativação de metano ocorre pela quebra da ligação CH₃—H. Entretanto, há duas possibilidades de como esta etapa possa ocorrer durante o acoplamento oxidativo. Em uma delas, o processo começa com a ruptura heterolítica da ligação química C—H e a formação de espécies H⁺ e CH₃O⁻ adsorvidas. As propriedades ácido-básicas da superfície catalítica são importantes para este processo. Em outra possibilidade, ocorre a quebra homolítica da ligação C—H, com a formação de um radical hidroxila na superfície e um radical livre CH₃. A existência de sítios superficiais com propriedades de radical livre é necessária para este mecanismo. Ambos pontos de vista assumem que o átomo de oxigênio é o centro ativo. Os autores que defendem o mecanismo heterolítico, apontam a existência de uma correlação entre atividade e seletividade com as propriedades básicas da superfície. Otsuka e Nakajima (1987) sugerem que os sítios nucleofílicos (básicos) estabilizam o próton formado pela ruptura heterolítica da ligação C—H no estágio de ativação de CH₄.

Sinev et al (1991) estudaram o calor de adsorção de CO₂ como um teste de basicidade para uma série de catalisadores utilizados na oxidação de metano. Uma correlação inversa é verificada entre o calor de adsorção de CO₂ e a taxa de formação de hidrocarbonetos C₂ para os catalisadores M₂O/MgO [onde M = Li, Na, K, Cs] e PbO/Al₂O₃. Uma diminuição na adsorção de CO₂ em um catalisador ativo Li₂O/MgO, em comparação com MgO aponta para a diminuição da basicidade dos centros ativos.

Desta forma, os sítios ativos O^- não tem propriedades básicas. Não há também correlação entre atividade e a concentração de O^{2-} nos sítios básicos.

Dissanayake et al (1994) investigaram como se dá a ativação do metano sobre catalisadores de Ba/CaO, se de forma homolítica ou heterolítica. Devido à natureza fracamente ácida das ligações C—H nos alcanos, sítios que são capazes de ativar heteroliticamente metano devem ser mais fortemente básicos que aqueles capazes somente de promover quebra da ligação C—H homoliticamente. Tais sítios fortemente básicos são provavelmente mais suscetíveis de envenenamento por CO_2 , que é gerado pela oxidação total do metano. Portanto, se ambos os sítios estiverem inicialmente presentes sobre um catalisador óxido, aqueles capazes de ativar heteroliticamente o metano podem rapidamente ficar desativados pelo CO_2 irreversivelmente adsorvido e não contribuir para o acoplamento oxidativo do metano no estado estacionário.

Otsuka et al (1992) mostram que a conversão sempre aumenta proporcionalmente com o tempo de residência (ou tempo de contato gás-sólido) sob condições reacionais completamente diferentes (temperatura, relação CH_4/O_2), para conversão de metano menor que 5%. O aumento linear na conversão com o tempo de residência é confirmado para conversões de metano baixas (menor que 10%). Entretanto, a conversão não aumenta linearmente com o tempo de residência para elevados níveis de conversão, provavelmente por causa da inibição da reação devido a uma forte adsorção de CO_2 . Os resultados da curva cinética da reação homogênea indicam que pode-se desprezar a reação homogênea na presença de catalisador. Entretanto, pode-se levar em consideração a reação homogênea iniciada pela superfície do catalisador. Lunsford et al (1989) sugerem que o catalisador pode ser um iniciador da cadeia das reações, mas não a maior fonte de radicais metila. Entretanto, se um catalisador tem a finalidade somente da geração inicial de radicais metila e, como a reação em cadeia (homogênea) ocorre em fase gasosa, a curva cinética observada na presença de catalisador deveria ter um período de indução que tem sempre sido observada na oxidação não-catalítica do metano. A relação linear entre conversão de metano e tempo de residência na presença de catalisador em conversões baixas, sugere que os intermediários de reação (propagadores) não se acumulam com o tempo de residência. Isto sugere que um catalisador tenha um importante papel não somente na iniciação, mas também na terminação dos intermediários, como $CH_3\bullet$, $CH_3O_2\bullet$, $CH_3O\bullet$, $HO\bullet$.

Se o papel do catalisador é acelerar a geração de radicais metila, a distribuição de produtos pode ser determinada em termos das reações de ramificação na fase gasosa. Resultados comparando a seletividade em C_2 com e sem catalisador indicam grande diferença na distribuição de produtos entre reações catalíticas e não-catalíticas. Os catalisadores Li/MgO aumentam a seletividade em C_2 a medida que a temperatura aumenta. A baixas temperaturas (918 K), o produto mais abundante é CO_2 (seletividade > 60%). Ao passo que para a reação não-catalítica, o produto mais abundante a elevadas conversões de metano é CO (Lunsford, 1985). A produção máxima encontrada é de 27% para Li/MgO. Alta seletividade a C_2 , bem como alta produção de C_2 na presença de catalisador, sugerem que o acoplamento dos radicais CH_3 é favorecido sobre a superfície em relação à fase gás. Desta forma, a reação de acoplamento pode ocorrer também na fase gasosa, como tem sido demonstrado para a reação não catalítica. Entretanto, a contribuição da reação em cadeia da fase gasosa pode não ser muito importante no leito catalítico.

Voskresenskaya et al (1995) estudaram a ativação sobre defeitos estruturais de catalisadores óxidos na reação de acoplamento oxidativo de metano. Óxidos redutíveis apresentam um mecanismo redox de reação e o oxigênio de rede (O^{2-}) é considerado o sítio ativo para estes catalisadores. Por outro lado, óxidos irredutíveis apresentam um mecanismo do tipo radical livre e as espécies O^- são os sítios ativos para este segundo grupo. Óxidos de terras-raras, que são irredutíveis, apresentam como sítios ativos átomos de oxigênio na forma O_2^{2-} e O_2^- . Catalisadores contendo promotores podem apresentar a formação de fases distintas em sua superfície quando o teor de promotor é elevado. Esta fase pode conter somente o promotor e não exibir propriedades superficiais do suporte ou apresentar propriedades de compostos mistos formados entre o promotor e o suporte. Estes compostos mistos podem ser formados antes da reação (durante a preparação do catalisador) ou durante a reação de acoplamento oxidativo de metano. Catalisadores com baixos teores de promotor costumam apresentar uma distribuição uniforme do sítio promotor na superfície do suporte e não afetam a sua fase sólida, o que permite o estudo dos centros ativos sem a influência de outras fases.

A fase Li_2CO_3 é detectada por termogravimetria sobre catalisadores de Li/MgO após sua exposição à mistura de CH_4 e O_2 . Esta fase é estável e completamente decomposta a Li_2O somente acima de 1170K. Ross et al (1989) supõe que a fase Li_2CO_3

seja um componente ativo responsável pela formação de C_2 . O papel desta fase consiste na criação de sítios na presença de oxigênio, por uma gradual perda de CO_2 da superfície de Li_2CO_3 e na inibição intensa devido a competição de CO_2 e oxigênios pelo sítios de adsorção. Constata-se a existência de uma relação direta entre os defeitos na estrutura da rede cristalina e as propriedades catalíticas nos processos a elevadas temperaturas ($>923K$). A mesma relação não é evidente a baixas temperaturas, mas o processo acoplamento oxidativo de metano evidencia o papel significativo dos defeitos na rede cristalina no processo catalítico.

2.3 Reação de acoplamento oxidativo de metano sobre o catalisador Li/MgO

Ito et al (1985) estudaram a reação de acoplamento oxidativo de metano sobre Li/MgO, verificando a influência do teor de lítio e das pressões parciais de metano e oxigênio. Estudaram também o efeito da área superficial sobre a seletividade, comparando-se catalisadores de MgO com alta ($34\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e baixa ($8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) área superficial. O catalisador que apresenta melhores resultados de seletividade e de conversão de CH_4 contém um teor de lítio em massa entre 1 e 7% de lítio em peso. Para o precursor MgO sem a presença de lítio, não se constata a formação de C_2 . Análise de XRD de um catalisador com 7% Li/MgO usados a 970K e 1040K indicam duas fases presentes MgO e Li_2CO_3 . O carbonato é pouco decomposto nesta faixa de temperatura (a decomposição ocorre a 760 bar e 1580K), embora algum Li_2O provavelmente esteja presente.

A conversões de metano comparáveis (16%), as seletividades a C_2 para os catalisadores com alta e baixa área superficial são 5 e 29%, respectivamente, mostrando que quanto maior a área superficial, menor a seletividade a C_2 , numa mesma conversão. Quando a mistura de gases mantém uma relação de $CH_4/O_2=2$ e alta pressão parcial dos componentes, a seletividade é aproximadamente 50% e conversão de CH_4 em torno de 38%. Cerca de 85% de O_2 da mistura reagente é consumida nestes casos. Uma alta relação CH_4/O_2 leva a uma alta seletividade a C_2 mas a uma baixa conversão, enquanto que uma baixa relação CH_4/O_2 resulta em uma alta conversão, mas baixa seletividade. Há uma diminuição na conversão nas quinze primeiras horas, mas depois deste período, há praticamente uma estabilização na atividade dos catalisadores.

As razões C_2H_6/C_2H_4 e CO_2/CO nos produtos são aproximadamente 6 e 4. A quantidade total de CO e CO_2 produzida a partir do CH_4 é maior que do C_2H_6 por um fator de 3,6. C_2H_6 pode reagir facilmente com íons superficiais O^- para produzir C_2H_4 , CO e CO_2 . Isto sugere que os sítios ativos para conversão de CH_4 e C_2H_6 são os mesmos. Estes centros reagem competitivamente com CH_4 e C_2H_6 se ambos reagentes coexistirem. Em uma situação que CH_4 e C_2H_6 estão presentes, a quantidade de C_2H_4 produzida é menor que na situação onde somente C_2H_6 está presente. Espectros de EPR de amostras com 7% Li/MgO aquecidas a elevadas temperaturas em presença de O_2 e resfriadas a 77K mostraram a presença de centros $[Li^+O^-]$ nos cristais simples de MgO. Nenhum centro $[Li^+O^-]$ é detectado quando a amostra é aquecida com argônio puro a pressão atmosférica, mostrando que a presença de O_2 é essencial durante o tratamento térmico para a criação dos centros ativos (Ito et al, 1985).

Galuszka (1994) constata que a 970K o catalisador com 7% Li/MgO mantém atividade constante e diminui consideravelmente quando ocorre o aparecimento de CO_2 e o desaparecimento de eteno, sugerindo que a desidrogenação de etano envolve átomos de oxigênio da superfície, que pode ser inibido pelo CO_2 quimissorvido. O CO_2 produzido na reação de acoplamento oxidativo de metano controla o número de sítios ativos oxigênio disponíveis para a ativação do metano. Sobre Li/MgO, CO_2 começa a acumular próximo a 670K. Várias horas de condicionamento a 1070K são necessárias para remover o CO_2 quimissorvido do catalisador. No entanto, sobre a superfície do precursor MgO, CO_2 não é quimissorvido acima de 870K. Portanto, acima desta temperatura o CO_2 quimissorvido sobre catalisadores Li/MgO, deve ser atribuído aos átomos de lítio no catalisador. A quantidade de carbonato no Li/MgO é influenciada pela temperatura do processo. Abaixo de 950K, carbonato é acumulado na superfície de modo que a atividade catalítica quase cessa. A temperaturas maiores, a quantidade de CO_2 quimissorvida diminui, resultando no aparecimento de alguns oxigênios ativos sobre o catalisador Li/MgO e resultando no aumento da atividade da superfície para a reação de acoplamento oxidativo de metano.

Korf et al (1990) constataram que a produção de C_2 depende fortemente da maneira de pré-tratamento quando a temperatura de reação é baixa. A elevadas temperaturas de reação, alta produção de C_2 é obtida para a amostra pré-tratada com CO_2 , com a produção máxima na faixa de temperatura de reação entre 1050 e 1110K.

Não há quase perda de lítio nos diferentes pré-tratamentos do catalisador a 1070K. O tratamento “*in situ*” a uma elevada temperatura, em atmosfera que não contém CO_2 ou ar é prejudicial ao catalisador. Estes resultados mostram que a decomposição de espécies Li_2CO_3 sobre MgO na ausência de oxigênio provoca uma diminuição subsequente da atividade do catalisador, pois não pode ser regenerado em condições reacionais.

Os resultados mostram que todos os catalisadores perdem CO_2 acima de 920K e que há uma substancial perda de área com o aumento da temperatura de calcinação. A produção de C_2 praticamente se mantém independente da temperatura de calcinação, quando esta é realizada acima de 1050K. As espécies carbonato fracamente ligadas ao Li/MgO calcinadas a baixas temperaturas são provavelmente associadas a uma área superficial relativamente alta. A alta atividade a baixa temperatura de reação dos catalisadores calcinados a baixas temperaturas de calcinação é associada com a decomposição do carbonato fracamente ligado. A diminuição na produção de C_2 observada após a calcinação a elevadas temperaturas é provavelmente devido à diminuição da área superficial e a natureza dos sítios ativos não muda por esta diminuição. Por medidas temperatura programada de decomposição (TPD) constata-se que a decomposição de Li_2CO_3 começa por volta de 1000K. Para catalisadores com elevado teor de lítio, observa-se uma elevada temperatura de decomposição para o Li_2CO_3 sobre a superfície de MgO e isso leva a uma relativa inatividade do catalisador.

A desativação dos catalisadores parece ser causada parcialmente pela diminuição de lítio por difusão no reator de quartzo para formar Li_2SiO_3 e parcialmente pela formação de LiOH volátil. Algumas amostras apresentam diminuição da seletividade com o tempo, que pode ser devido à decomposição de espécies contendo silício na superfície do catalisador. Ensaios de XRD das amostras em pó apresentam uma alta concentração de silício, maior que nas análises para amostras fundidas, indicando que silício está provavelmente concentrado na superfície do material em pó e que uma distribuição mais uniforme é obtida com a fusão das amostras.

Sítios ativos são criados sobre a superfície do catalisador pela gradual perda de CO_2 das espécies Li_2CO_3 superficiais na presença de O_2 . A presença de Li_2CO_3 sobre a superfície é, portanto, crucial para a atividade do catalisador. Estes sítios ativos criados na presença de O_2 são relativamente instáveis, e as espécies oxigênio podem ser do tipo O^- , O_2^- ou O_2^{2-} . Propõe-se que duas espécies LiOH reajam para formar Li_2O e H_2O ,

seguida da reoxidação do Li_2O com o oxigênio da fase gasosa para formar dois sítios Li^+O^- . Assim, Li_2O pode ser formado como um intermediário da reação de acoplamento oxidativo de metano, pode também ser formado como intermediário pela decomposição direta do Li_2CO_3 . O Li_2O provavelmente reage em seguida, sendo menos estável que LiOH , Li_2CO_3 ou Li_2SiO_3 . Outra possível rota para perda de lítio do catalisador é a possível formação de meta-silicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$).

Rynkowski et al (1996) estudaram a influência do tratamento térmico e da adição de lítio na área superficial de óxidos Al_2O_3 , SiO_2 e MgO . Considerando-se o mecanismo de acoplamento oxidativo de metano, a influência da superfície catalítica não pode ser desprezada. De um lado, o aumento na área superficial pode levar a um aumento do número de sítios, e conseqüentemente, de um aumento do número de radicais CH_3 . Por outro lado, reações laterais podem levar à oxidação completa, formando CO e CO_2 . Constata-se que a diminuição da área superficial leva a um aumento na formação de hidrocarbonetos C_2 pela limitação da oxidação completa. A diminuição da área superficial pode ser obtida pelo tratamento a elevadas temperaturas e/ou dopagem com metais alcalinos.

A calcinação de óxidos a temperaturas elevadas resulta na sua sinterização. MgO é mais estável que Al_2O_3 ou SiO_2 . O aumento da temperatura de calcinação de 570K a 1070K resulta em uma pequena diminuição da área superficial de 69 para 59 m^2g^{-1} . O precursor MgO calcinado a 1370K é sinterizado (20,2 m^2g^{-1}). O efeito da sinterização é mais pronunciado para alumina e sílica. Sistemas de Li/MgO e Li/SiO_2 são caracterizados por uma área superficial muito menor que os respectivos óxidos puros tratados à mesma temperatura (Rynkowski et al, 1996).

Dados de XRD mostram que o aumento da temperatura de calcinação de SiO_2 levou à mineralização. Amostras calcinadas a 1070K apresentam linhas características de quartzo, e a 1170K linhas características de tridimita. Amostras calcinadas a 1370K apresentam linhas características de cristobalita, cuja área superficial é de aproximadamente 2,9 m^2g^{-1} .

Análises de XRD de sólidos com diferentes teores de lítio (1,3 e 7% em peso) suportados sobre MgO , Al_2O_3 e SiO_2 e calcinados a 1073K indicam que o efeito da sinterização com a adição de lítio é mais significativo para MgO (69 para 1 m^2g^{-1}), mas a variação do teor de lítio não altera significativamente o valor da área superficial. Por

outro lado, lítio também causa diminuição da área superficial de SiO_2 , mas em menor extensão do que no MgO . A sinterização é progressiva com aumento do teor de lítio, para os sólidos Li/SiO_2 e além disso, silicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) é observado na DRX. Finalmente, alumina é mais resistente para a sinterização causada pela adição de lítio. A área superficial é alterada significativamente somente para elevados teores de lítio.

Desta forma, a adição de lítio altera de forma distinta a tendência dos óxidos durante a sinterização. A resistência para sinterização dos óxidos puros promovidos varia segundo a ordem $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$. Na presença de lítio, a ordem se altera para $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$. No caso de Li/MgO , a fase metal-álcali presente entre as partículas do suporte sofre transformações, particularmente fusão, e age como um fundente induzindo a dissolução parcial do suporte e favorecendo o crescimento do tamanho dos cristais (Perrichon e Durupty, 1988). No caso de Al_2O_3 e SiO_2 , o lítio reage com o suporte formando os respectivos aluminato e silicato de lítio, sendo por isso imobilizado a fase promotora de lítio. No Li/MgO , independentemente do precursor de lítio utilizado — LiOH ou LiCl — e da quantidade de lítio adicionada, análises de XRD destes sólidos apresentam somente linhas características de MgO (Perrichon e Durupty, 1988), uma vez que não existem compostos cristalinos contendo lítio e magnésio.

Alumina e sílica puras não são ativas para reação de acoplamento oxidativo de metano, ao contrário de MgO . Adicionando-se lítio ao MgO , triplica-se a seletividade (14,4 a 51,0%) e dobra a produção de C_2 . Para Li/SiO_2 observa-se um efeito positivo na seletividade, com somente um pequeno aumento no grau de conversão. Uma amostra de 7% Li/SiO_2 promove um aumento na seletividade a C_2 de 4,7 a 25,3% e um aumento de 10 vezes na produção de C_2 . O produto C_2H_4 é predominante e sua quantidade aumenta com o aumento na temperatura de calcinação e quantidade de promotor.

2.4 Reação sobre o catalisador de Li/MgO-SiO_2

Martin et al (1990) estudaram o efeito da adição de sílica ao catalisador Li/MgO e constataram que com o aumento do teor de sílica em um catalisador de Li/MgO-SiO_2 , a estrutura do precursor vai de magnésia (MgO) para crisotila ($\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$) até talco ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$) com misturas de fases para relação Si/Mg não estequiométrica. A área BET dos sólidos precursores anterior à reação, aumenta de 50 para $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Encontra-se uma relação ótima de sítios superficiais $\text{Li/Mg} = 1,6$. Assim, quando a quantidade de Li_2CO_3 é pequena, a magnésia é progressivamente revestida com lítio, aumentando progressivamente a atividade e seletividade a C_2 . Uma quantidade em excesso de carbonato de lítio resulta em uma sinterização adicional do magnésio, levando a uma diminuição da superfície ativa total, sem mudar a seletividade.

Foi verificado não haver aumento na seletividade a C_2 na mudança da relação Si/Mg de 0 a 0,167. Isso pode ser devido ao fato que para baixos teores de SiO_2 , silicatos básicos não são formados. Um aumento na atividade é verificado quando a relação Si/Mg varia de 0,167 a 0,667. A seletividade a C_2 permanece inalterada na faixa Si/Mg de 0,0 a 0,4. A produção máxima em C_2 é obtida para uma relação $\text{Si/Mg} = 0,4$, sendo que a partir deste valor, a atividade diminui com o aumento do teor de sílica. Constata-se que a adição de sílica é benéfica para a estabilidade dos catalisadores. A taxa de desativação do catalisador com $\text{Si/Mg} = 0,4$ é cinco vezes menor que do catalisador de Li/MgO , ou seja, a adição de uma quantidade limitada de sílica ao Li/MgO aumenta a estabilidade, a atividade específica, a seletividade para eteno, sem alterar a seletividade a C_2 .

Uma análise dos catalisadores após a reação revela que as estruturas talco e crisotila não são mais observadas no espectro de DRX e novas fases aparecem juntamente com Li_2CO_3 : para o precursor com relação $\text{Si/Mg} = 0$ aparece MgO ; $\text{Li}_{2,8}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_4$ aparece para o precursor $\text{Si/Mg} = 0,4$; Li_2SiO_3 e Li_4SiO_4 para o precursor com relação $\text{Si/Mg} = 0,76$. Constata-se que a diminuição na seletividade de C_2 em função da relação Si/Mg coincide com o aparecimento de silicato de lítio no catalisador.

A área superficial BET dos catalisadores, medida após a reação a 1120K, aumenta com o teor de sílica, indicando que a sílica aumenta a estabilidade térmica da superfície. Após a reação a 1120K, uma significativa perda de lítio ocorre no catalisador de Li/MgO : após 60 horas, o teor de lítio na relação Li/MgO diminui de 11,0 para 2,5% em peso. Para o catalisador testado com relação $\text{Si/Mg} = 0,4$ após severo tratamento (65 h a 1010K, 70h a 1028K e 30h a 1053K) o teor de lítio decai de 8,5 para 6,6% em peso, mostrando que a volatilização do lítio é fortemente reduzida pela adição de sílica.

Quando o teor de sílica é baixo, há um efeito positivo como estabilização da superfície e inibição da perda de lítio através da formação de óxidos mistos. Há ainda uma indução a um aumento da atividade específica e resistência ao envelhecimento, ainda

mantendo a seletividade a C_2 . Quando o teor de sílica é maior, a proporção de sílica pura e silicato de lítio superficiais aumenta em relação aos óxidos mistos. Como o silicato de lítio tem pequena atividade e não é seletivo a C_2 (provavelmente devido a sua característica ácida), a atividade específica e a seletividade a C_2 da amostra de Li/SiO_2 não devem ser bons resultados.

2.5 O sólido precursor $MgO-SiO_2$

Sidjabat et al (1993) estudaram o efeito do método de preparação de $Mg(OH)_2$ na medida de área superficial. $Mg(OH)_2$ é preparado a partir da adição de uma solução 0,189M de NH_4OH a uma solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, cuja concentração não é mencionada. Os precipitados são envelhecidos na água-mãe por um período controlado (usualmente 24h) antes da filtração à vácuo. Em seguida são lavados e secos por 24h em ar, seguido de calcinação em diferentes temperaturas, sendo esta uma variável de estudo. Constata-se para amostras não envelhecidas uma baixa área superficial, atribuída à natureza amorfa do material inicial. Com o aumento do tempo de envelhecimento, a cristalinidade aumenta, bem como o volume dos poros. Após 24h, a amostra apresenta uma cristalinidade que não varia mais com o tempo de envelhecimento. O tempo de calcinação tem pouco efeito na área específica e no volume dos poros para materiais calcinados a 670K. A temperatura de calcinação tem efeito maior na área superficial, que diminui dramaticamente de 320 para $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando a temperatura de calcinação varia entre 670 e 970K, mantendo-se constante a partir 1070K. As amostras de MgO foram preparadas a partir da calcinação de $Mg(OH)_2$ a 670K.

Girgis et al (1976) estudaram as propriedades texturais do óxido misto $MgO-SiO_2$. Os sólidos preparados pela mistura, variando-se a relação Mg/Si , e analisados por técnica de análise térmica diferencial com aquecimento da temperatura ambiente até 1170K mostram um efeito endotérmico entre 370 e 510K devido à desidratação da água que estava fisissorvida. Um segundo pico cobre uma faixa de temperatura entre 670 e 800K, sendo que uma faixa inicial é atribuída à desidratação do $Mg(OH)_2$ a MgO e pico na faixa entre 750 e 800K pode ser associado à formação de um produto. Uma reação exotérmica entre 1070 e 1120K é associada com a formação de enstatita ($MgSiO_3$). Este pico tem área máxima para o óxido misto com 54,2 mol % de MgO . A área deste pico

diminui quando o teor de magnésio nas amostras aumenta. Constata-se um pico entre 1170 e 1270K, atribuído à formação de forsterita (Mg_2SiO_4), que é praticamente indetectável para amostras com baixos teores de sílica.

Espectros de XRD dos produtos formados a 1270K indicam que em amostras com teor de MgO menor que 36,4 mol% há a presença de enstatita e α -cristobalita. Para amostras com teor de MgO entre 36,4 e 54,2 mol%, constata-se a presença de forsterita e enstatita e amostras com mais de 54,2 mol% de MgO apresentam picos característicos de magnésia e forsterita. Amostras com elevado teor de sílica são caracterizadas por alta área superficial e maior resistência ao tratamento térmico acima de 870K. Para temperaturas superiores a 1070K, a presença de baixo teor de sílica (10-20 mol%) resulta em materiais mais resistentes à sinterização.

2.6 Características dos reagentes

Anderson (1975) constata que sílica-gel apresenta uma área superficial entre 200-800 m^2g^{-1} e $d_{\text{poros}} = 7\text{-}2\text{ nm}$. Verifica-se que é razoavelmente estável no aquecimento até 770K, mas perde um pouco de área superficial acima disto. Aerosil Cabosil apresenta uma área superficial de 400 - 500 m^2g^{-1} , $d_{\text{poros}} = 40\text{-}5\text{ nm}$ e alta pureza. É razoavelmente estável, tanto que pela desidratação de um gel hidratado até 390K somente água é removida, enquanto que o aquecimento acima desta temperatura resulta em uma progressiva perda de grupos hidroxila ligados quimicamente.

A decomposição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 570K em vácuo produz um óxido com cerca de 220 m^2g^{-1} e tamanho cristalino de cerca de 7,5 nm. Nesta temperatura, a superfície retém grupos hidroxila na faixa de 8,0 OHnm^{-2} . Grupos hidroxila são gerados sobre a superfície de MgO pela adsorção dissociativa da água. Assim, são esperados dois tipos de grupos hidroxila, um situado acima do íon magnésio e contendo o oxigênio da molécula de água, e outro sendo formado do íon óxido adjacente, pela adição de um próton.

Conforme consta no The Merk Index (1996), metano é um gás incolor, inodoro, não venenoso, inflamável, que queima de forma pálida e apresenta chama luminosa fraca. Forma mistura explosiva com o ar e explosões barulhentas ocorrem quando um volume de metano é misturado com 10 volumes de ar (2 volumes de oxigênio).

Li_2CO_3 tem ponto de fusão de 996K e ponto de ebulição de 1583K. Sua solubilidade em água a 273K é de $0,0154\text{g cm}^{-3}$. Não deve ser inalado, colocado em contato com a pele ou consumido. Os órgãos alvos são o sistema nervoso central e o sistema cardiovascular (The Merk Index, 1996).

2.7 Síntese do Capítulo

A reação de acoplamento oxidativo de metano se desenvolve através de um mecanismo homogêneo-heterogêneo, tendo seu início na superfície catalítica e continuação em fase gasosa. Vários catalisadores foram avaliados e um dos que apresentou melhores resultados foi o de lítio suportado em óxido de magnésio. Para este catalisador, o sítio ativo é Li^+O^- , com o oxigênio estando na forma de peróxido.

A reação ocorre somente numa temperatura superior a 870K, uma vez que a molécula de metano é estável e necessita de alta energia para quebra de uma ligação C-H na presença do sítio ativo.

Foi constatado que os suportes básicos são os que apresentam melhores resultados no que se refere à conversão de metano e a seletividade a C_2 . Suportes ácidos favorecerem a reação de oxidação total de metano, levando preferencialmente a CO e CO_2 .

As melhores condições de processo são numa temperatura entre 970 e 1070K, região que a seletividade a C_2 aumenta com o aumento de temperatura. Quanto menor a relação CH_4/O_2 na alimentação, maior deve ser a conversão de metano, mas em torno de 1,8 esta relação de gases pode ser explosiva, daí normalmente utilizar-se um gás inerte (N_2 ou He).

O catalisador de Li/MgO na temperatura de reação pode sofrer sinterização e a presença de pequena quantidade de sílica no precursor pode diminuir o efeito da sinterização. É constatado também que o catalisador de lítio suportado em um óxido misto MgO- SiO_2 apresenta bons resultados de atividade específica e seletividade a C_2 , atribuído à formação de silicatos básicos na preparação do catalisador.

3 - Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados o método de preparação e caracterização dos catalisadores, o equipamento experimental instalado no laboratório e as condições de realização da reação de acoplamento oxidativo de metano.

3.1 Descrição da preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores utilizados na reação de acoplamento de oxidativo de metano, foi realizada em duas etapas: preparação do precursor e posterior adição de lítio.

3.1.1 Preparação dos precursores

Cinco precursores de óxidos mistos de sílica e magnésio foram preparados com as seguintes razões nominais de átomos de magnésio e sílica, Mg/Si: 1:0, 4:1, 1:1, 1:4 e 0:1, designados A, B, C, D e E, respectivamente.

A uma solução 4,0M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A. *Riedel-de-Haën*, lote nº 1474, pureza mínima 99%, e teores máximos de impurezas: 0,001% NH_4 ; 0,002% Ca e 0,005% Ba), foi adicionada sílica (Aerosil 200 da *Degussa*, lote nº C200 75 CII, área BET $200 \pm 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, composição: 99,8% SiO_2 , 0,05% Al_2O_3 , 0,03% TiO_2 , 0,025% HCl, 0,003% Fe_2O_3), mantendo-se uma razão Mg/Si estabelecida acima. A esta suspensão, foi adicionada de forma lenta e contínua (taxa de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e sob agitação uma solução 0,189M de NH_4OH (P.A. *Merck* R:36/37/38 S:2-26, com 25% de NH_3 e

teores máximos de impureza: 0,01% de CO_3 ; 0,001% de Mg e 0,02% de compostos não voláteis), em quantidade estequiométrica, suficiente para a transformação de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Deixou-se o sólido precipitado curar na água-mãe por 24 horas.

Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo em um papel de filtro quantitativo (*Whatman n° 42*) aberto. Passou-se a água-mãe pelo papel de filtro até que esta se apresentasse totalmente límpida. O gel obtido foi seco em estufa FANEM (modelo 315SE) a 400K por 12 horas.

Posteriormente os precursores foram calcinados a 670K por 4 horas em atmosfera de ar estático.

3.1.2 Adição de lítio aos precursores

A capacidade de adsorção de água de cada precursor foi determinada pelo volume de água adicionado ao sólido calcinado até atingir o ponto úmido. Cerca de 1 g de cada precursor foi seca a 400 K por 12 horas. Posteriormente o sólido seco foi resfriado até a temperatura ambiente em dessecador. Em seguida gotejou-se água através de uma bureta graduada com precisão de $0,05 \text{ cm}^3$, até a saturação dos poros, ou seja, até o momento que se percebesse que havia excesso de água sobre o material. Este método de preparação é conhecido como impregnação incipiente. Determinou-se, desta forma, o ponto úmido de cada material precursor (Tabela 1).

Tabela 1 - Capacidade de adsorção dos precursores

Código	Relação Mg/Si	Capacidade adsorção (cm^3 água/g precursor)
A	1:0	1,6
B	4:1	2,0
C	1:1	2,2
D	1:4	2,3
E	0:1	2,6

Uma das variáveis de estudo foi a razão entre a quantidade de sítios superficiais de lítio e de sítios superficiais de sílica e magnésio, $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si})$, ou seja, a influência da concentração de lítio para os diferentes precursores. A quantidade de lítio a ser adicionada em cada caso foi estimada assumindo-se uma densidade superficial de íons OH de 8 nm^{-2} para a superfície de MgO e de 5 nm^{-2} para a superfície de SiO_2 (Anderson, 1975). Foram assumidas razões nominais $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si})$ de 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0. Tomou-se o valor arbitrário da área superficial do óxido de magnésio como $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e da sílica como $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Anderson, 1975).

O lítio foi adicionado a cada precursor a partir de uma solução aquosa 0,11M de Li_2CO_3 (*Sigma L-3876 lote 105H0512*, com pureza mínima de 99%, solubilidade 1 g cm^{-3} a temperatura ambiente). A solução de Li_2CO_3 foi adicionada a cada precursor até o ponto úmido, segundo a razão $\text{Li}/(\text{Si}+\text{Mg})$ pré-estabelecida. Em muitos casos, foi necessária mais de uma adição para se obter a quantidade de Li_2CO_3 necessária. Entre cada adição, o precursor foi seco em estufa a 400K por 12 horas. Na tabela 2 estão apresentados os teores percentuais em massa na preparação de cada sólido precursor:

Tabela 2 - Composição percentual de cada sólido precursor na sua preparação

catalisador	% precursor	% Li_2CO_3	% Li	% MgO	% SiO_2
A4	70.75	29.25	5.53	70.75	0
A2	83.41	16.59	3.13	83.41	0
A1	91.11	8.89	1.68	91.11	0
A0,5	93.95	6.05	1.14	93.95	0
B4	72.40	27.60	5.22	57.60	14.80
B2	84.45	15.55	2.94	67.20	17.25
B1	91.72	8.28	1.57	72.90	18.82
B0,5	95.71	4.29	0.81	76.10	19.61
C4	75.07	24.93	4.71	36.90	38.17
C2	86.14	13.86	2.62	42.34	43.80
C1	92.65	7.35	1.39	45.54	47.11
C0,5	96.21	3.79	0.72	47.29	48.92
D4	77.65	22.35	4.22	15.95	61.70
D2	87.85	12.15	2.30	18.05	69.80
D1	93.60	6.40	1.21	19.23	74.37
D0,5	96.72	3.28	0.62	18.97	77.75
E4	79.61	20.39	3.85	0.00	79.61
E2	88.90	11.10	2.10	0.00	88.90
E1	94.18	5.82	1.10	0.00	94.18
E0,5	97.02	2.98	0.56	0.00	97.02

3.2 Descrição da instalação experimental

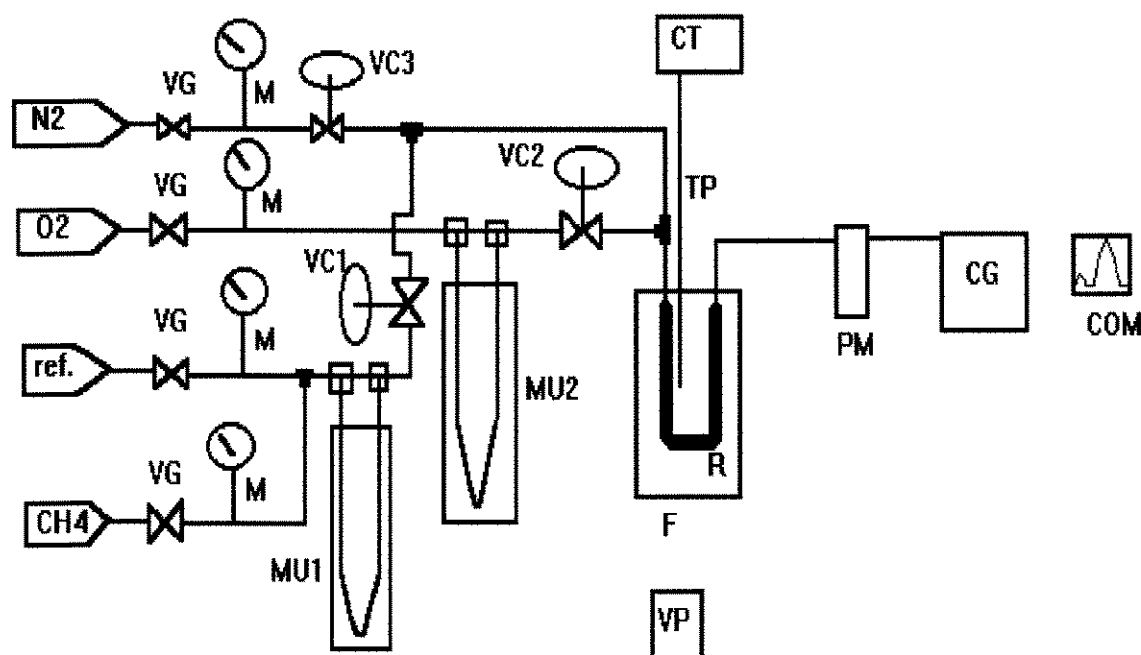


Figura 2 - Fluxograma da equipamento experimental instalado no laboratório

A Figura 2 apresenta o fluxograma do equipamento experimental utilizado no estudo da reação de acoplamento oxidativo de metano. O equipamento é constituído de quatro entradas de gases: uma para nitrogênio, N_2 , uma para oxigênio, O_2 , e uma para metano, CH_4 , além de uma linha adicional utilizada para fazer a padronização dos gases de análise.

A ligação entre cada cilindro de gás e a entrada na instalação, é feita por tubulação de cobre de diâmetro 3,175 mm (1/8"). Em cada linha de gás há uma válvula globo (VG) de aço inox. A partir destas válvulas, toda a linha de gás é de aço inox de 3,175 mm. Em cada linha há também uma válvula redutora de pressão Nogreen (M). As linhas de CH_4 e

de referência são ligadas por intermédio de um 'T' em aço inox. A vazão do CH_4 e do gás de referência é controlada por uma válvula agulha em aço inox (VC1) e por um manômetro de água em U (MU1). A linha de O_2 apresenta a mesma seqüência: uma válvula globo, uma válvula redutora de pressão Nogreen, um manômetro de água em U (MU2) e válvula agulha controladora de vazão (VC2). A linha de N_2 apresenta uma válvula globo (VG), um manômetro redutor de pressão (M) e uma válvula controladora de vazão (VC3). A linha de N_2 é ligada, por intermédio de um 'T', à linha de CH_4 . A linha de O_2 é ligada por intermédio de um 'T' à linha da mistura CH_4/N_2 .

A linha de gás, contendo a mistura de gases, é conectada ao reator (R). O reator consiste de um tubo em U de quartzo de 8 mm de diâmetro externo e 30 cm de comprimento. A conexão entre o reator e a linha de gás se dá por um encaixe rápido em aço inox, em ambas as extremidades do tubo em U. As extremidades do reator apresentam um diâmetro interno 5mm, suficiente para poder-se realizar a adição ou retirada do catalisador. No interior do reator a uma posição axial de 20 cm da extremidade superior, no ramo ascendente do fluxo gasoso do reator foi colocado 1 cm de fibra de quartzo do tipo E (principais componentes químicos: 55,2% SiO_2 , 18,7% CaO , 7,3% B_2O_3 , 8,0% Al_2O_3), sobre a qual é depositado o catalisador da reação e sobre este, mais 1 cm de fibra de quartzo. O gás que sai do reator passa por um frasco lavador, contendo peneira molecular 4A (PM). O objetivo desta peneira é reter água produzida pela reação. Os gases são, então, enviados para um cromatógrafo (CG), onde são separados.

Agora serão detalhados cada equipamento secundário que fazem parte da instalação experimental.

3.2.1 Cilindro de gases

Os cilindros de gases estão acondicionados em uma construção externa ao laboratório. O cilindro de nitrogênio é do tipo comercial da *Air Liquide*, com teores de água, oxigênio e hidrocarbonetos menores que 100 ppm. O cilindro de hidrogênio, obtido junto ao Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da Unicamp, apresenta uma pureza mínima de 99,999% e os seguintes teores máximos de impurezas: 3 ppm de nitrogênio; 1 ppm de água; 1 ppm de oxigênio. O cilindro de oxigênio da *Air Liquide*

modelo N40 apresenta uma pureza mínima de 99,99% e os seguintes teores máximos de impurezas: 3 ppm de água; 20 ppm de argônio; 20 ppm de nitrogênio e 20 ppm de THC. O cilindro de metano da *Air Liquide*, modelo N35 apresenta uma pureza mínima de 99,95%, com os seguintes teores máximos de impurezas: 5 ppm de água; 10 ppm de oxigênio; 10 ppm de CO₂ e 5 ppm de THC.

3.2.2 Forno

O forno elétrico (F) construído no laboratório consiste de um tubo em aço inóx 310 com 25 cm de comprimento e 5,08 cm (2") de diâmetro, sobre o qual está enrolado um fio de resistência, de resistividade de 3,2 ohm m⁻¹ e 7,8 m de comprimento. O fio de resistência está interno a miçangas de porcelana. O isolamento consistiu de uma camada de 3,0 cm de manta cerâmica, uma camada de 1,0 cm de lã de rocha e duas voltas de fita de amianto. O forno atinge a temperatura necessária para a reação (1000-1100K) em cerca de 1,5 h.

3.2.3 Variador de potência

Um variador de potência (VP) (Coel, modelo GV/8, 220V) fornece energia necessária ao forno elétrico (F) para seu aquecimento. Experimentalmente são necessários 30% da potência fornecida para atingir a temperatura requerida.

3.2.4 Controlador de temperatura

O medidor e controlador de temperatura (CT) é do tipo PID de marca Coel, modelo LTDI. A temperatura interna do forno é medida por um termopar (TP) do tipo K (níquel-cromo/níquel alumínio) de bitola 14 ANG, externo ao reator, mas na mesma posição axial que se encontra próxima a amostra de catalisador dentro do reator. Através da comparação entre a temperatura medida pelo termopar e a temperatura programada no controlador de temperatura (CT) há um envio de sinal a um relê do tipo liga/desliga para a manutenção ou corte do fornecimento de energia vinda do variador de potência.

3.2.5 Cromatógrafo

A análise da composição da mistura contendo os produtos da reação é realizada em um cromatógrafo a gás do modelo CG-35, fornecido pela CG Ltda. Instrumentos Científicos. Para a separação dos produtos e reagentes utiliza-se uma coluna cromatográfica em aço inóx preenchida com *Carboxien 1000* com 4,57m x 3,18 mm. Os produtos são monitorados por um detector de condutividade térmica. A injeção das amostras é realizada com uma válvula de seis vias dotada de um laço de volume fixo de aproximadamente 0,87 ml. Acoplado ao cromatógrafo, encontra-se um computador (COM) com um programa fornecido pela BORWIN (BORWIN, 1994).

3.3 Condições de operação do cromatógrafo

Na separação cromatográfica foi utilizado H_2 como gás de referência com vazão nas colunas cromatográficas de $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, mantida a uma pressão de 6,0 bars. O vaporizador do cromatógrafo foi operado a 370K, e a temperatura do detector de condutividade térmica foi mantida em 520K. Após cada injeção, a temperatura da coluna cromatográfica é mantida a 370K por 6 minutos. Em seguida, a coluna cromatográfica é aquecida até 460K, numa taxa de 20 K min^{-1} , mantendo-se neste patamar até o final da análise (30 min).

3.4 Condições operacionais do desenvolvimento da reação

A seguir são descritas as condições operacionais para a reação de acoplamento oxidativo de metano, com uma massa de catalisador de aproximadamente 100 mg ($200 < dp < 50\text{ mesh}$). Uma vez colocado o catalisador sobre o leito de fibra de quartzo à temperatura ambiente, realizou-se o ajuste de vazão dos gases, para manter-se uma razão entre as vazões volumétricas de metano e de oxigênio, $CH_4/O_2 = 5$. Além disso, uma vazão de nitrogênio, N_2 , é admitida como inerte da mistura. As vazões estabelecidas são $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de CH_4 ; $6\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de O_2 ; $64\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de N_2 , perfazendo uma vazão de mistura de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

3.4.1 Ativação do catalisador e reação de acoplamento oxidativo de metano

Antes da reação, o catalisador foi aquecido e mantido a 720K sob fluxo contínuo de O_2 de $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por 2 horas. Em seguida, o O_2 foi substituído por N_2 e o reator aquecido até 810K. Nesta temperatura foi admitida a mistura reacional com os 3 gases (CH_4 , O_2 e N_2), e mantido nesta temperatura por 30 min. O leito foi aquecido, então, até a temperatura de reação de 1070K. Iniciou-se a tomada dos dados quando a temperatura atingiu 1070K e é repetida a cada 1 hora.

3.5 Caracterização dos sólidos precursores

A caracterização dos sólidos precursores e dos materiais após terem sofrido a reação de acoplamento oxidativo de metano foi realizada pelas seguintes técnicas: análise termogravimétrica e termodiferencial, difração de raios-X, e adsorção física de nitrogênio, as quais serão detalhadas as condições operacionais:

3.5.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial

As análises termogravimétrica e termodiferencial dos precursores puros e dos sólidos precursores contendo lítio foram realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, LCP, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, em Cachoeira Paulista-SP. Cerca de 35 mg de sólido são aquecidas em um cadinho de α -alumina desde a temperatura ambiente até 1170K a uma taxa de 10 K min^{-1} , sob fluxo contínuo de $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de uma mistura de 20% O_2 e 80% Ar, e pressão ambiente de 0,987 bar, em uma termobalança Setaram modelo TGA 92 acoplada a um controlador Setaram CS 92 e os resultados foram acumulados digitalmente em um computador Epson (EL2 286). Outra parte dos experimentos de análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Processos Catalíticos, do Departamento de Sistemas Químicos e Informática, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em um equipamento Perkin Elmer (modelo TGA-7), nas mesmas condições operacionais.

3.5.2 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro de raios-X de marca Rigaku, modelo Miniflex, no Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. As medidas foram realizadas com uma velocidade de varredura de 4°min^{-1} , utilizando o método do pó, com radiação $K\alpha\text{-Cu}$, de comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \cdot 10^{-10} \text{m}$.

3.5.3 Adsorção física de nitrogênio

As medidas de área superficial BET e de volume de poros foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em um equipamento de adsorção volumétrica Micromeritics, modelo ASAP 2000.

De 100 a 300 mg de sólido são aquecidas a 400K por 12 h. Em seguida o sólido é aquecido a 620K sob vácuo de $2,66 \times 10^{-3}$ mbar por 2h. Após este período a temperatura do sólido é reduzida até a temperatura ambiente (~ 15 minutos). Procede-se, então, a medida da isoterma de adsorção de N_2 a 78K desde a pressão relativa, P/P_0 , de 0,05 até 0,995, seguida pela dessorção de N_2 até P/P_0 igual a 0,05. A medida de área superficial pelo método BET foi realizada com 4 a 6 pontos entre $0,05 < P/P_0 < 0,35$. O volume total de poros foi medido pelo valor acumulado de N_2 quando P/P_0 é igual a 0,995.

3.6 Curva de calibração dos componentes e método de cálculo

Foi realizada a calibração de todos os componentes que poderiam ser formados pela reação. Injetou-se várias vezes um volume conhecido de cada gás na válvula de amostragem, e com a consideração de comportamento de gás ideal e em função da área obtida no cromatograma para este componente, construiu-se uma curva de calibração para cada componente da área em função do número de moles, conforme mostrado no apêndice. A partir desta curva de calibração e dos tempos de retenção de cada componente na coluna cromatográfica, o programa BORWIN (BORWIN, 1994) fornece

diretamente a quantidade em moles de cada componente para cada análise realizada, conforme pode ser verificado no cromatograma típico apresentado na Figura 2A do apêndice.

A partir destes valores de número de moles de cada componente, calculou-se a conversão de metano, fazendo-se um balanço de massa para o carbono, conforme Equação 1. A conversão de metano foi calculada em função da quantidade de metano na alimentação e na saída do reator, Equação 2. Em função das quantidades obtidas dos produtos CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆, calculou-se a seletividade para C₂ (C₂H₄+C₂H₆), Equação 3.

Com o valor da vazão de alimentação de metano, calculado na Equação 4 a partir da consideração de gás ideal, a conversão de metano (Equação 2), a massa de catalisador e a área superficial do catalisador após a reação (Tabela 3), calculou-se os valores de atividade específica e areal do catalisador na reação, Equações 5 e 6 respectivamente.

$$n_{\text{CH}_4}(\text{início}) = n_{\text{CH}_4}(\text{saída}) + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + 2(n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{C}_2\text{H}_6})$$

(Equação 1)

$$X_{\text{CH}_4} = [n_{\text{CH}_4}(\text{início}) - n_{\text{CH}_4}(\text{saída})] / n_{\text{CH}_4}(\text{início})$$

(Equação 2)

$$\text{Seletividade } \text{C}_2 = [n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{C}_2\text{H}_6}] / [n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{C}_2\text{H}_6}]$$

(Equação 3)

$$F (\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ min}^{-1}) = F (\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}) * 0,04087$$

(Equação 4)

$$\text{Ativ. Espec. } (\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}) = 60 * F (\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ min}^{-1}) * X_{\text{CH}_4} / m_{\text{catalisador}}$$

(Equação 5)

$$\text{Ativ. Areal } (\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}) = [F(\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ min}^{-1}) * X_{\text{CH}_4}] / [m_{\text{cat.}} * \text{área}_{\text{BET}}]$$

(Equação 6)

4 - Resultados Experimentais e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais da caracterização físico-química dos sólidos precursores, obtidos pelas técnicas de análises termodiferencial e termogravimétrica, XRD e adsorção de nitrogênio. Serão apresentados também os resultados de atividade catalítica dos sólidos na reação de acoplamento oxidativo de metano, de conversão de metano, bem como os resultados de seletividade aos produtos da reação.

4.1 Análise termogravimétrica

Na figura 3 estão mostrados os resultados da análise termogravimétrica dos sólidos precursores preparados com diferentes relações Mg/Si e anterior às etapas de calcinação e de adição da solução de Li_2CO_3 . Constata-se para o precursor A (Mg:Si = 1:0) uma redução de massa de 32% entre 550 e 650K, atribuída à desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO , uma vez que a água formada estequiometricamente nesta reação corresponde a uma redução de massa de 31%. Para o precursor E (Mg:Si = 0:1) constatou-se uma perda inicial de massa próximo a 370K, atribuída à liberação de água adsorvida à sílica. Nenhuma outra transformação foi observada para este sólido, em seu aquecimento até 1170K. Os óxidos mistos B, C e D, com relações nominais Mg:Si de 4:1, 1:1 e 1:4 respectivamente, apresentaram um comportamento intermediário entre os precursores A e E. Assim, em todos estes sólidos há diminuição de massa abaixo de 400K atribuído à água adsorvida à superfície, bem como a redução de massa entre 550 e 700K atribuída à transformação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO . Em todos os casos a diminuição de massa nesta faixa de temperatura corresponde ao valor estequiométrico devido à

formação de água daquela reação, respeitando as devidas proporções Mg:Si em cada uma das amostras.

Para o precursor A, a variação de massa correspondente a desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocorreu de forma repentina, enquanto que para os óxidos mistos, a desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi mais lenta e gradual. Conforme se constata, nem todo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente nos óxidos mistos se transforma em MgO a 670K.

As Figuras 4 a 8 mostram os resultados das análises termogravimétricas dos precursores A a E, respectivamente, antes da calcinação e adição de lítio e dos sólidos precursores calcinados a 670K e com diferentes teores de lítio sobre estes precursores. Constata-se que quanto maior o teor de Li_2CO_3 , menor a variação percentual de massa do material. As variações percentuais de massa dos sólidos A (Mg:Si = 1:0), A0,5, A1, A2 e A4 são 33,8%, 35,0%, 33,1%, 32,1% e 27,5%, respectivamente. A variação de massa em cada sólido com diferente teor de lítio apresenta um perfil similar, com as mesmas temperaturas inicial e final da transformação (Figura 4). Como no caso do precursor A (Mg:Si = 1:0) a variação de massa corresponde à transformação $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, perfis semelhantes nos demais sólidos sugerem a existência de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em sua estrutura. Cálculos estequiométricos mostram que para o precursor A4, se subtrairmos a massa correspondente ao MgO e considerarmos a formação total de CO_2 da massa proveniente do Li_2CO_3 , o valor percentual de massa será de 17,4%, valor diferente do obtido experimentalmente (22,3%). Outra sugestão consiste do magnésio apresentar-se inicialmente na forma de hidróxido. Os cálculos estequiométricos mostram que para o precursor A4, a redução de massa percentual correspondente à liberação de água seria de 22%. Com esse resultado, é reforçada a hipótese da presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no sólido após a adição da solução de Li_2CO_3 . Constata-se também na Figura 4 a presença de uma pequena variação de massa na faixa entre 870 e 1070K, com a inclinação sendo maior quanto maior o teor de lítio no precursor.

Constata-se que os sólidos com diferentes teores de lítio mostram uma variação de massa similar ao apresentado pelo precursor B (Mg:Si = 4:1) correspondente à desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO (Figura 5). Esta variação de massa é mais lenta e gradual, quando se compara com o sólido precursor sem lítio. Observa-se que quanto maior o teor de Li_2CO_3 no sólido precursor, mais abrupta é a redução de massa que se

observa na faixa 920-1020K. Pelo balanço estequiométrico, constata-se que esta perda de massa pode ser proveniente Li_2CO_3 do precursor, sendo atribuída à liberação de CO_2 .

Os resultados para os precursores C ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$) e D ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:4$) (Figuras 6 e 7, respectivamente) mostram mesma tendência apresentada pelo precursor B, isto é, a diminuição da massa é menos abrupta para os sólidos com lítio em relação ao precursor sem a presença de lítio, e quanto maior o teor de lítio, maior é a variação de massa, além de ocorrer uma diminuição significativa de massa acima de 970K para os sólidos com teores mais elevados de lítio.

Observa-se na Figura 8 a variação de massa percentual numa temperatura acima de 970K, que pode ser atribuída à liberação de CO_2 do Li_2CO_3 e da água adsorvida à sílica do precursor E ($\text{Mg}:\text{Si} = 0:1$), numa temperatura próxima a 370K. Constata-se que a diminuição de massa atribuída à liberação de CO_2 ocorre de forma gradual com o aumento de temperatura.

As Figuras 9 a 11 mostram as análises termogravimétricas dos diferentes sólidos precursores calcinados a 670K e com presença de lítio numa relação de sítios superficiais $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si})$ igual a 0,5; 1 e 2, respectivamente. Os resultados da Figura 9 são semelhantes aos dos precursores sem a presença de lítio (figura 3), mostrando que a adição de uma pequena quantidade de lítio pouco afeta o comportamento do sólido em relação à variação de massa. Nas figuras 10 e 11, observa-se que a variação de massa na faixa de 970-1070K é mais brusca para os sólidos com lítio suportadas no precursor B ($\text{Mg}:\text{Si} = 4:1$), sendo que esta variação de massa quase não é observada para os sólidos suportados nos precursores A, D e E.

A Figura 12 mostra as análises termogravimétricas para os precursores com relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 4$. Para o sólido A4, há uma intensificada redução na massa na faixa 620-720K decorrente da desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e posteriormente a isso, não há praticamente nenhuma variação de massa, ao passo que para os demais precursores, a queda de massa se dá de forma lenta e contínua até 970K, quando ocorre uma diminuição de massa visível e a partir daí mantendo-se constante. Constata-se na Figura 12 que a variação de massa que pode ser atribuída à liberação de CO_2 é mais significativa para os precursores com maior quantidade de sílica, em relação aos precursores com maior quantidade de magnésio. Os precursores com maior quantidade de sílica são mais ácidos e como o CO_2 é ácido, a interação entre o CO_2 e a superfície é tão mais forte

quanto mais básica é a superfície. Assim, quanto maior o teor de SiO_2 , mais gradualmente é observada a perda de massa, ao passo que para o precursor MgO , a variação de massa ocorre de forma abrupta.

4.2 Análise termodiferencial

As Figuras 13 a 17 apresentam as análises termodiferenciais dos sólidos com diferentes teores de lítio, preparados a partir dos precursores A a E, respectivamente. Consta-se a que liberação de uma pequena quantidade de água adsorvida ao material, se dá endotermicamente, na faixa próxima a 370K. O processo de redução de massa constatado na Figura 4 na faixa entre 620 e 720K é endotérmico, evidenciando a ocorrência de uma transformação de fase nesta faixa. Entre 970 e 1070K constata-se um pico endotérmico, que pode ser atribuído à liberação de CO_2 do sólido, embora conforme se verificou na análise termogravimétrica destes mesmos sólidos (Figura 4), a diminuição de massa decorrente da liberação de CO_2 se deu gradualmente. Quanto maior o teor de Li_2CO_3 nos sólidos, mais endotérmico é este pico, uma vez que maior é a quantidade de CO_2 presente (Figura 13). A temperatura de fusão do Li_2CO_3 é de 1000K e coincide com a temperatura desta transformação.

Constata-se na Figura 14 um pico endotérmico na faixa 300-570K correspondente à liberação de água que estava adsorvida à sílica, um pico endotérmico na faixa 620-720K que pode ser atribuído à transformação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO e dois picos de calor na faixa entre 970-1070K: um exotérmico e um endotérmico. O pico endotérmico é atribuído à liberação de CO_2 . O pico de calor exotérmico pode ser atribuído à formação de um novo composto. Girgis (1976) constatou a formação de um pico exotérmico na mesma faixa quando estudou o óxido misto MgO-SiO_2 e o identificou como sendo enstatita, MgSiO_3 .

O sólido B0,5 (menor teor de Li_2CO_3 entre os sólidos preparados a partir do precursor B ($\text{Mg:Si} = 4:1$), e conseqüentemente maior teor de MgO e SiO_2) (Tabela 2) apresenta um pico exotérmico com máximo em 1000K. O sólido B4 (menor teor de MgO e SiO_2 e maior teor de Li_2CO_3) apresentou um pico endotérmico pronunciado praticamente na mesma temperatura, com as bordas laterais acima da linha base. Os sólidos B1 e B2 (teores intermediários de MgO , SiO_2 e Li_2CO_3) apresentam picos que se

assemelham à combinação dos dois casos extremos, sendo que nenhum comportamento prevalece sobre o outro. O sólido B0,5 por apresentar maior quantidade de MgO e SiO₂, deve formar maior quantidade de MgSiO₃, apresentando um pico exotérmico maior. O sólido B4, por apresentar maior quantidade de Li₂CO₃, deve liberar maior quantidade de CO₂, apresentando um pico endotérmico. Para os sólidos B1 e B2, constata-se que há o início da formação do pico exotérmico, a formação do pico endotérmico atribuída à liberação de CO₂, e por final, a continuação do pico exotérmico decorrente da formação de MgSiO₃ (Figura 14). As observações constatadas na Figuras 15 e 16 relativas aos sólidos suportados nos precursores C (Mg:Si = 1:1) e D (Mg:Si = 1:4) respectivamente, são condizentes com essas observações.

Observa-se que os sólidos E2 e E4 apresentam um pico de calor exotérmico na faixa entre 770 e 870K (Figura 17). Pode ser atribuído à formação de meta-silicato de lítio (Li₂O₃Si), que é formado a partir da fusão de SiO₂ e Li₂CO₃ (The Merck Index, 1996). A formação deste pico é mais evidente para estes sólidos que apresentam maior quantidade de Li₂CO₃ em sua composição. Para os sólidos E0,5 e E1, este pico exotérmico apresenta pouca intensidade. O sólido E4 apresenta na faixa de temperatura entre 900 e 1000K um pico de calor endotérmico, atribuído à liberação de CO₂, sendo que este pico é mais evidente para este sólido, por apresentar maior quantidade de Li₂CO₃.

A figura 18 mostra as análises termodiferenciais dos sólidos precursores com diferentes relações nominais Mg:Si e com lítio adicionado com a seguinte relação de sítios superficiais: Li/(Mg+Si) = 0,5. Constata-se que quanto maior o teor de magnésio no precursor, menor é a temperatura de transformação de fase e mais endotérmico é o pico de calor na faixa entre 650 e 750K, mostrando que a variação de massa é correspondente da parte do sólido proveniente do magnésio. Os precursores que são óxidos mistos B, C e D apresentaram o pico de calor exotérmico correspondente à formação de MgSiO₃. Os precursores que não são mistos A(Mg:Si = 1:0) e E(Mg:Si = 0:1) não apresentaram este pico de calor. O pico de calor mais intenso foi constatado para o precursor C (Mg:Si = 1:1). Estes resultados confirmam a necessidade simultânea de magnésio e silício para formar o composto e quanto mais equimolar a relação Mg:Si, mais notável é a formação do composto MgSiO₃.

As figuras 19 e 20 mostram as análises termodiferenciais dos sólidos apresentados nas figuras 10 e 11, respectivamente. Em ambos casos, constata-se novamente que o precursor C ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$) apresentou o pico exotérmico mais intenso, referente à maior formação de MgSiO_3 .

4.3 Difração de raios-X

Foram obtidos os resultados de XRD dos precursores com diferentes relações $\text{Mg}:\text{Si}$ e calcinados à 670K; dos sólidos precursores após a adição de lítio e secagem em estufa a 400K, e em alguns casos, dos catalisadores após a reação de acoplamento oxidativo de metano.

4.3.1 Difração de raios-X dos precursores com diferentes relações $\text{Mg}:\text{Si}$

A figura 21 apresenta os espectros de raios-X dos sólidos precursores com diferentes relações $\text{Mg}:\text{Si}$ calcinados a 670K, anterior à adição da solução de carbonato de lítio. O difratograma do precursor E ($\text{Mg}:\text{Si} = 0:1$) apresentou banda larga, característica de material não cristalino, com intensidade máxima em $2\theta = 22^\circ$. A disposição estrutural dos átomos é irregular, não havendo um plano de difração intenso.

No XRD do precursor A ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:0$) constatou-se a presença de MgO , através da comparação das intensidades relativas (I/I_0) nos respectivos ângulos 2θ com os valores de I/I_0 encontrados no JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) este óxido (Apêndice - Tabela 1). Constatou-se a presença de um pico em $2\theta = 38^\circ$ não correspondente ao MgO . Este ângulo de difração corresponde à intensidade relativa máxima do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Desta forma, o sólido precursor A é constituído de MgO e pequena quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Isto mostra que a processo de calcinação (temperatura de 670K por 4 h) não foi suficiente para transformar todo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente na amostra em MgO . Este resultado está de acordo com os resultados de análise termogravimétrica, que mostrou que a transformação completa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO só ocorre acima de 800K.

O XRD do precursor B ($\text{Mg}:\text{Si} = 4:1$) apresenta os picos correspondentes a sílica, MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mostrando que uma parte significativa do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não se converteu

a MgO. Pelo tamanho relativo dos picos mais intensos, constata-se uma composição praticamente equimolar entre MgO e Mg(OH)_2 . Este resultado também está de acordo com os resultados de termogravimetria (Figura 3), que mostra que quanto maior o teor de sílica no sólido precursor, menos abrupta é a variação de massa correspondente à transformação de Mg(OH)_2 em MgO, e portanto, maior é a quantidade de Mg(OH)_2 no precursor B do que no precursor A, para uma mesma temperatura de calcinação. Observou-se também a presença de dois ombros entre $2\theta = 32^\circ$ e 36° e entre 58° e 62° . Dos diversos compostos formados entre MgO e SiO_2 , aquele cujos ângulos de difração principais ocorrem nesta faixa de 2θ é silicato de magnésio, MgSiO_3 (Apêndice - Tabela 1). O ombro pode ser atribuído à vários picos próximos, com a forma de picos de materiais amorfos. A razão dos picos atribuídos ao MgSiO_3 serem de forma larga pode ser devido ao fato que a calcinação foi realizada a 670K, ou seja, formação lenta de MgSiO_3 , não dando tempo de formar cristais deste composto de tamanho grande.

O precursor C (relação $\text{Mg:Si}=1:1$) apresentou bem distintamente em seu difratograma o pico amorfo correspondente à sílica em $2\theta = 22^\circ$ e os picos correspondentes ao MgO. Não se observou a presença de Mg(OH)_2 , embora o método de calcinação tenha sido o mesmo. Os ombros apresentados no difratograma do precursor B tornaram-se mais evidentes para este material (entre $2\theta = 33^\circ$ e 38° e entre 58° e 62°), podendo ser atribuído ao silicato de magnésio.

Estes resultados estão de acordo com as discussões a respeito das análises termogravimétricas e termodiferenciais dos materiais, que mostram a formação de um composto entre 970 e 1070K e atribuído à enstatita (MgSiO_3) (Ross, 1989). O fato do silicato de magnésio ser observado somente a 970K nas análises termogravimétrica e termodiferencial deve-se à forma como foi realizada a análise, isto é, realizada a uma taxa linear de aquecimento de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto que os materiais caracterizados por XRD, foram calcinados a 670K por um período de 4 horas. Daí uma explicação para o processo de formação de MgSiO_3 somente ser constatada acima de 970K. Os resultados de XRD sugerem que mesmo após a calcinação a 670K por 4 h, há a formação de MgSiO_3 , ainda que em pequenos cristais.

Os picos referentes ao MgO se tornaram menores e mais largos, mostrando que o tamanho do cristalino do material tornou-se menor. Desta forma, quanto maior o teor de

silica no óxido misto (menor a relação Mg/Si), menor é o tamanho médio dos cristais do sólido, indicando uma distribuição uniforme dos cristais de MgO nos precursores.

Para o precursor D (Mg:Si = 1:4) constatou-se a presença de sílica em $2\theta = 22^\circ$ e de silicato de magnésio em 2θ na faixa entre 32 e 36° e entre 58 e 62° . Não se constatou a presença de MgO nem de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sugerindo que todo magnésio do precursor apresenta-se como MgSiO_3 ou em cristais tão pequenos e indetectáveis à difração de raios-X. A presença de MgSiO_3 somente foi constatada para os óxidos mistos B, C e D.

4.3.2 Difração de raios-X dos sólidos com diferentes teores de lítio

Preparados os precursores, a etapa seguinte foi a adição do carbonato de lítio. A figura 22 mostra os XRD para os materiais preparados a partir do sólido precursor A (Si:Mg = 0:1). Para o sólido A0,5 (Li/Mg+Si = 0,5), a intensidade dos picos relativos ao Li_2CO_3 é pequena, pois o teor de carbonato no sólido é de 0,9% (Tabela 2). A observação mais importante, no entanto, é que a adição de solução aquosa de Li_2CO_3 ao sólido precursor resultou no desaparecimento dos picos relativos ao MgO ($2\theta = 42,8^\circ$, $62,3^\circ$, $78,2^\circ$) e no aumento da intensidade dos picos relativos a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($2\theta = 37,9^\circ$, $18,5^\circ$, $58,7^\circ$) oferecendo uma forte evidência que o sólido precursor foi totalmente hidratado a $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A mesma observação foi constatada para o sólido A4.

O método de preparação do catalisador por impregnação incipiente, transformou o óxido a hidróxido de magnésio. Esta transformação pode ser atribuída à incorporação de parte da água da solução de Li_2CO_3 à estrutura do MgO, levando ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para confirmar a reversibilidade da transformação do sólido independente da presença de Li_2CO_3 , realizou-se um teste consistindo da adição de água deionizada, seguido por secagem em estufa a 390K. O XRD indicou a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mostrando que a água da solução de Li_2CO_3 causou a transformação de MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Quanto maior o teor de lítio nos catalisadores, mais intensos são os picos referentes ao carbonato de lítio, conforme observou-se para os sólidos A0,5 (6,1% Li_2CO_3) e A4 (29,3% Li_2CO_3). Os picos referentes ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são menores, pois a quantidade de MgO na amostra é menor. Assim, quanto maior a quantidade de Li_2CO_3 , menor a quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou menor a cristalinidade do material.

Uma outra etapa do trabalho consistiu da utilização do catalisador na reação estudada e posteriormente a isso, a medida do raio-X destes materiais após a reação. O catalisador sofreu a ativação a 720K por 2 horas, reação a 1070K por 6 horas e após isto, um resfriamento até a temperatura ambiente, num processo de convecção natural. Para o catalisador A0,5 foi realizado o XRD após a reação. Constatou-se a presença de picos característicos de MgO e outros pequenos picos correspondentes ao Li_2CO_3 . Constata-se que após a reação a temperatura de 1070K, o magnésio permaneceu na forma de óxido e que parte do Li_2CO_3 permanece no catalisador. Estes resultados também foram constatados por Martin (1990) que para o sólido Li/MgO após a reação a 1020K mostrou a presença de MgO e Li_2CO_3 . Como parte do Li_2CO_3 permanece no material, torna-se difícil determinar a quantidade de Li_2CO_3 se transformou a Li_2O e CO_2 , ou se durante a reação houve a formação de Li_2CO_3 .

A grande dificuldade de se analisar os materiais após a reação, consiste no fato de haver muito pequena quantidade de amostra para analisar, uma vez que na reação utiliza-se uma massa de 0,100g de material.

A figura 23 mostra os XRD dos materiais oriundos do precursor B ($\text{Mg}:\text{Si} = 4:1$). O precursor B foi caracterizado por mostrar a presença de SiO_2 , MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgSiO_3 .

O difratograma do sólido B0,5 (4,3% Li_2CO_3) apresentou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 , pequena quantidade de Li_2CO_3 e silicato de magnésio (MgSiO_3). Tal como nos casos dos sólidos $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$, todo o MgO foi transformado em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, uma vez que não é mais constatada a presença de picos referentes a este óxido. O sólido B4 (27,6% de Li_2CO_3) mostrou a presença dos mesmos picos do sólido B0,5. No entanto, os picos referentes ao carbonato de lítio se tornaram mais evidentes, em função do aumento do teor de Li_2CO_3 nas amostras.

No XRD do catalisador após a reação (B0,5 A.R., Figura 23) é difícil identificar compostos intermetálicos de lítio, pois a quantidade de lítio é pequena e a quantidade de amostra também é pequena (Figura 23). Martin et al (1990) constataram para um catalisador com relação $\text{Si}/\text{Mg} = 0,4$ após a reação a 1020K, a presença de Li_2CO_3 e de $\text{Li}_{2,8}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_4$.

A figura 24 mostra os XRD dos sólidos provenientes do precursor C ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$). O precursor C mostrou a presença de SiO_2 , MgO e MgSiO_3 , ou seja, apesar deste

precursor apresentar as proporções estequiométricas para a transformação total do sólido em MgSiO_3 , isto só ocorre em parte. Os sólidos C0,5 (3,8% Li_2CO_3) e C4 (24,9% Li_2CO_3) mostraram a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 e MgSiO_3 . Martin et al (1990) analisaram um material catalisador $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si})$, com relação $\text{Si}/\text{Mg} = 0,76$ e constatarem a presença de Li_2CO_3 , LiSiO_3 e LiSiO_4 , no entanto não é citado nenhum composto que contenha magnésio. Os compostos contendo magnésio devem estar em forma amorfa, não sendo detectados pela análise de XRD.

A figura 25 mostra os difratogramas do precursor D ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:4$) e do sólido D4 (22,4% Li_2CO_3). Para o precursor D, constatou-se a presença de sílica e MgSiO_3 , mostrando que o magnésio adicionado na preparação do precursor apresenta-se na forma MgSiO_3 , desta forma, não havendo mais a presença dos sítios básicos MgO na forma cristalina. O sólido D4 apresentou cristais grandes ou aglomerados de Li_2CO_3 , além de SiO_2 e MgSiO_3 .

A figura 26 mostra o sólido precursor E ($\text{Mg}:\text{Si} = 0:1$), os sólidos E4 (20,4% Li_2CO_3) e E0,5 (3,0% Li_2CO_3), que mostra muito pequena quantidade de Li_2CO_3 na forma cristalina.

Estes resultados mostram que a variação da composição química do precursor altera os compostos que estão presentes no catalisador durante a reação. Como a reação de acoplamento oxidativo de metano é seletiva e ocorre em função de certas variáveis de processo, como temperatura de reação, tempo espacial e composição da alimentação dos gases, a alteração da composição presente no catalisador durante a reação, afeta o desenvolvimento da reação. Martin et al (1990) constatarem que uma diminuição na seletividade a C_2 coincide com o aparecimento de silicato de lítio, mostrando que este novo sítio criado não é ativo para a reação.

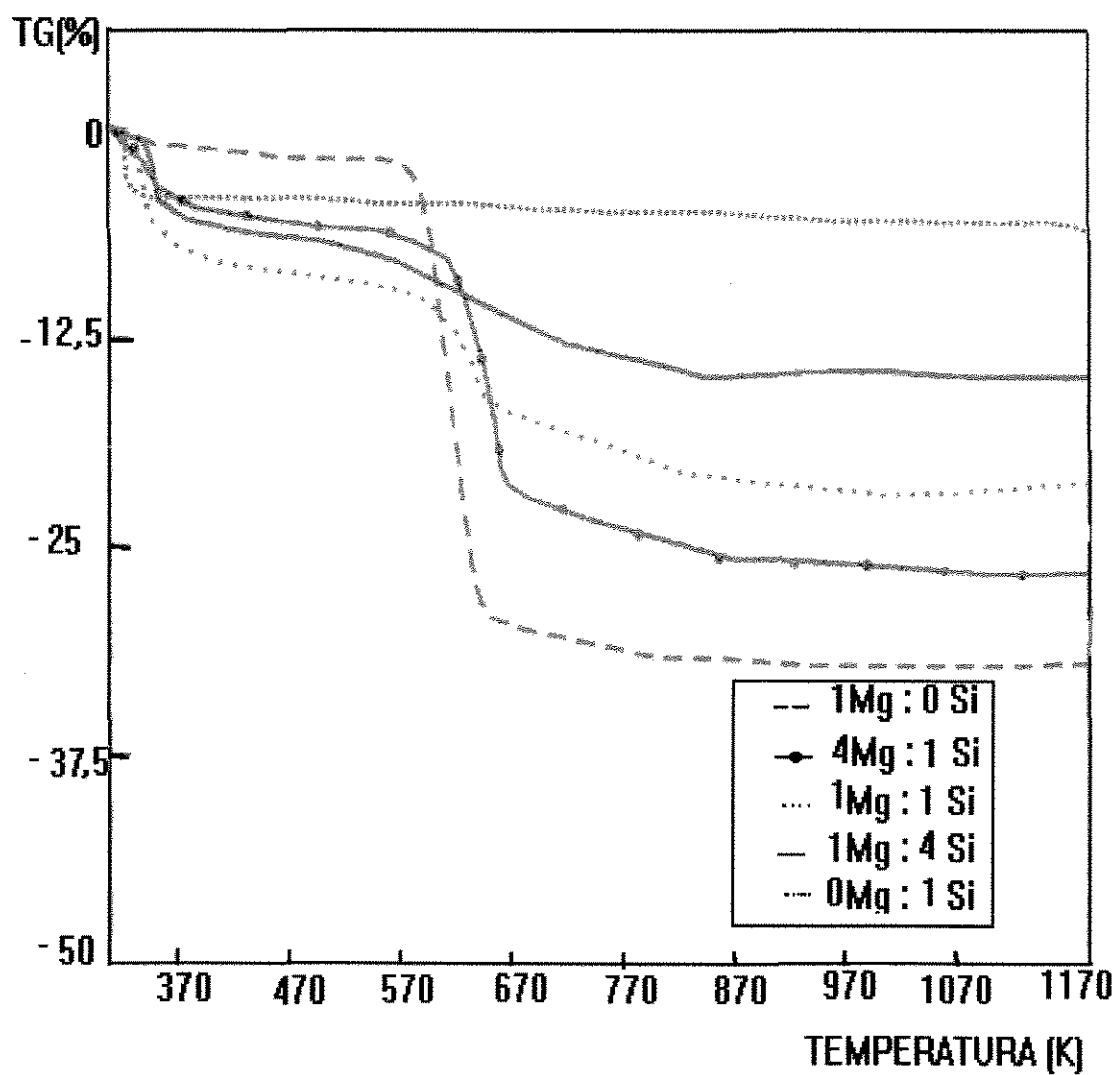


Figura 3 - Análise termogravimétrica dos sólidos precursores, anterior à calcinação e adição de lítio

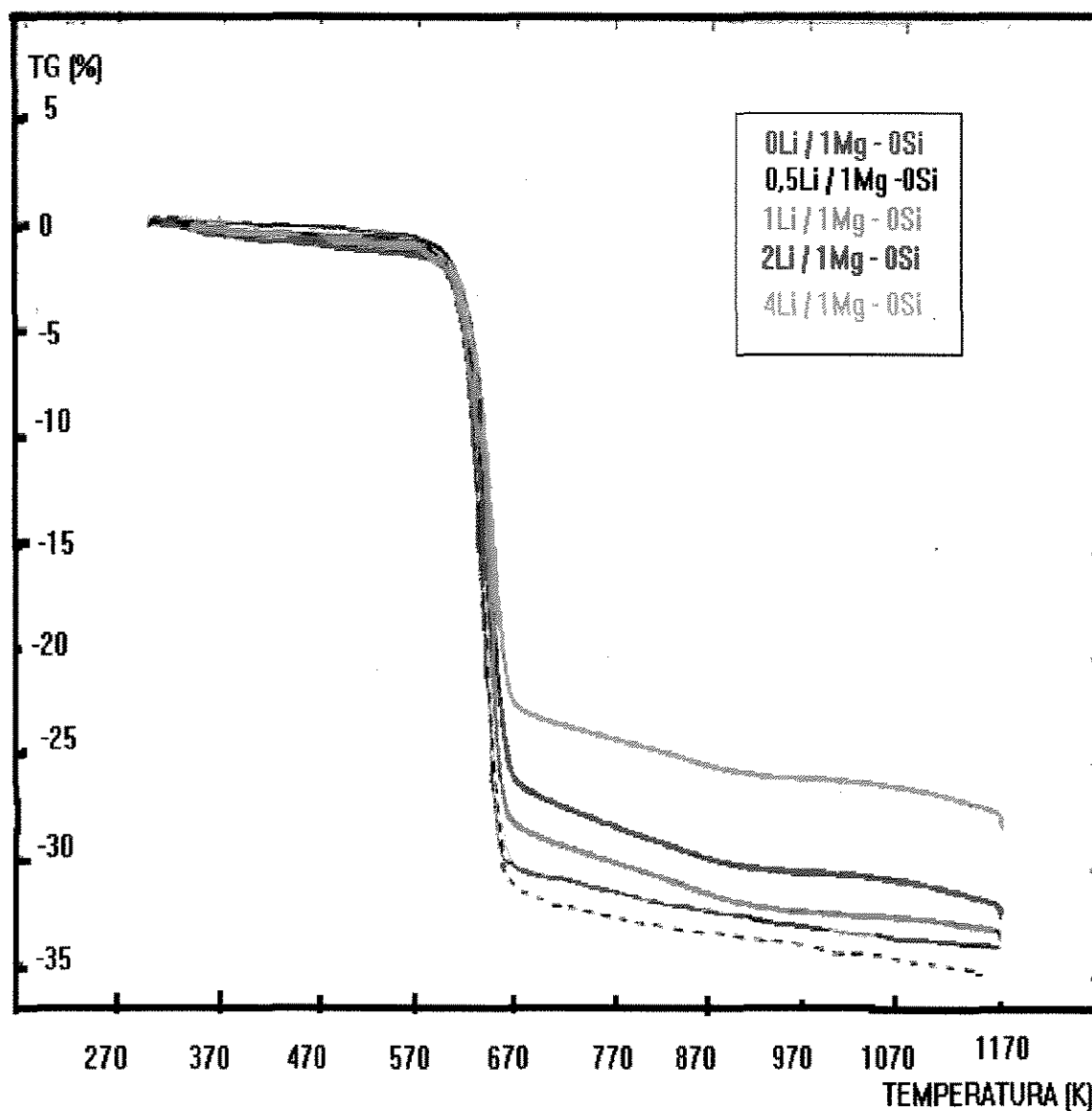


Figura 4- Análise termogravimétrica do sólido precursor A (0Li / 1Mg - 0Si) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor A

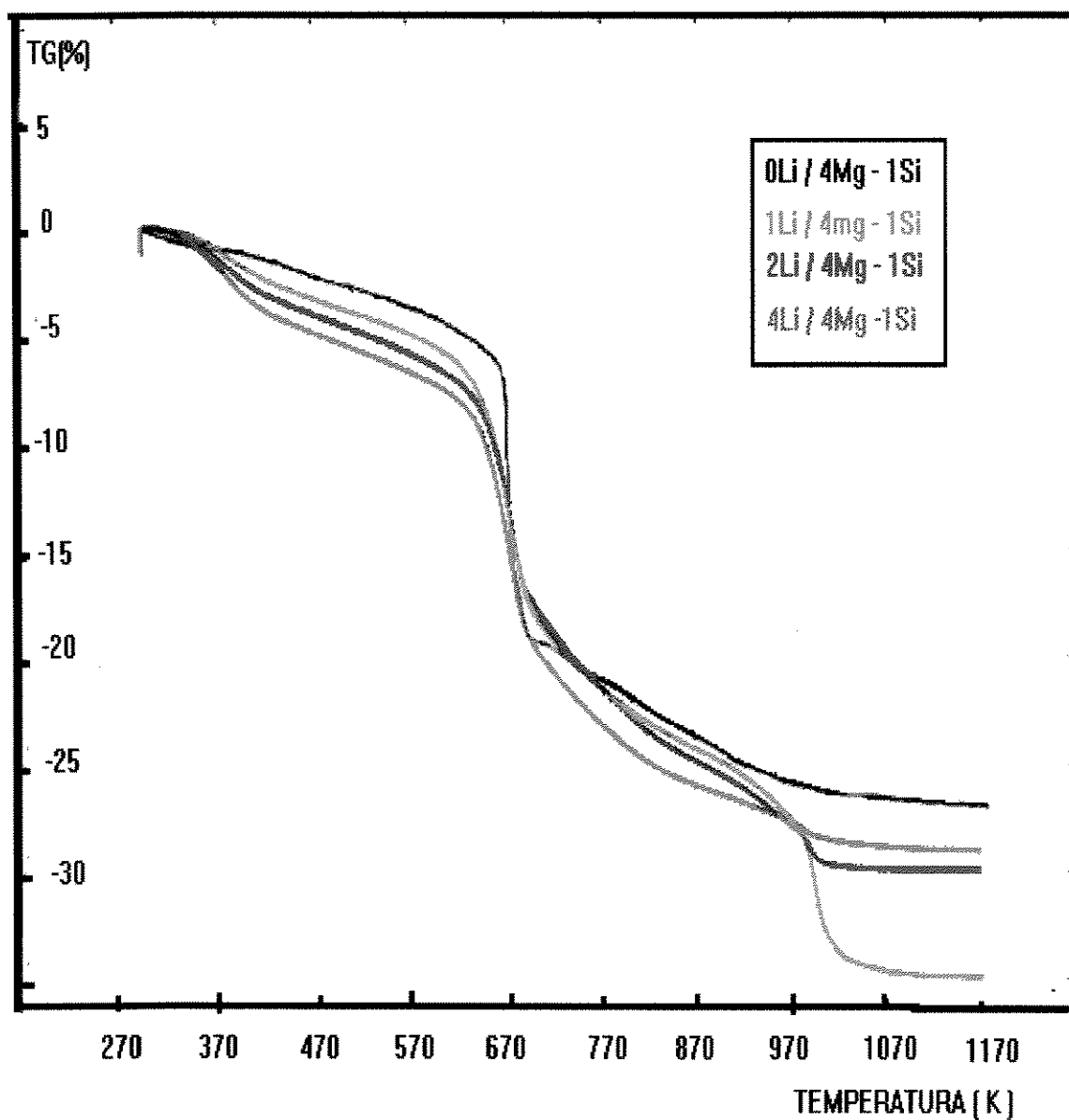


Figura 5 - Análise termogravimétrica do precursor (0Li / 4Mg - 1Si) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados sobre o precursor B

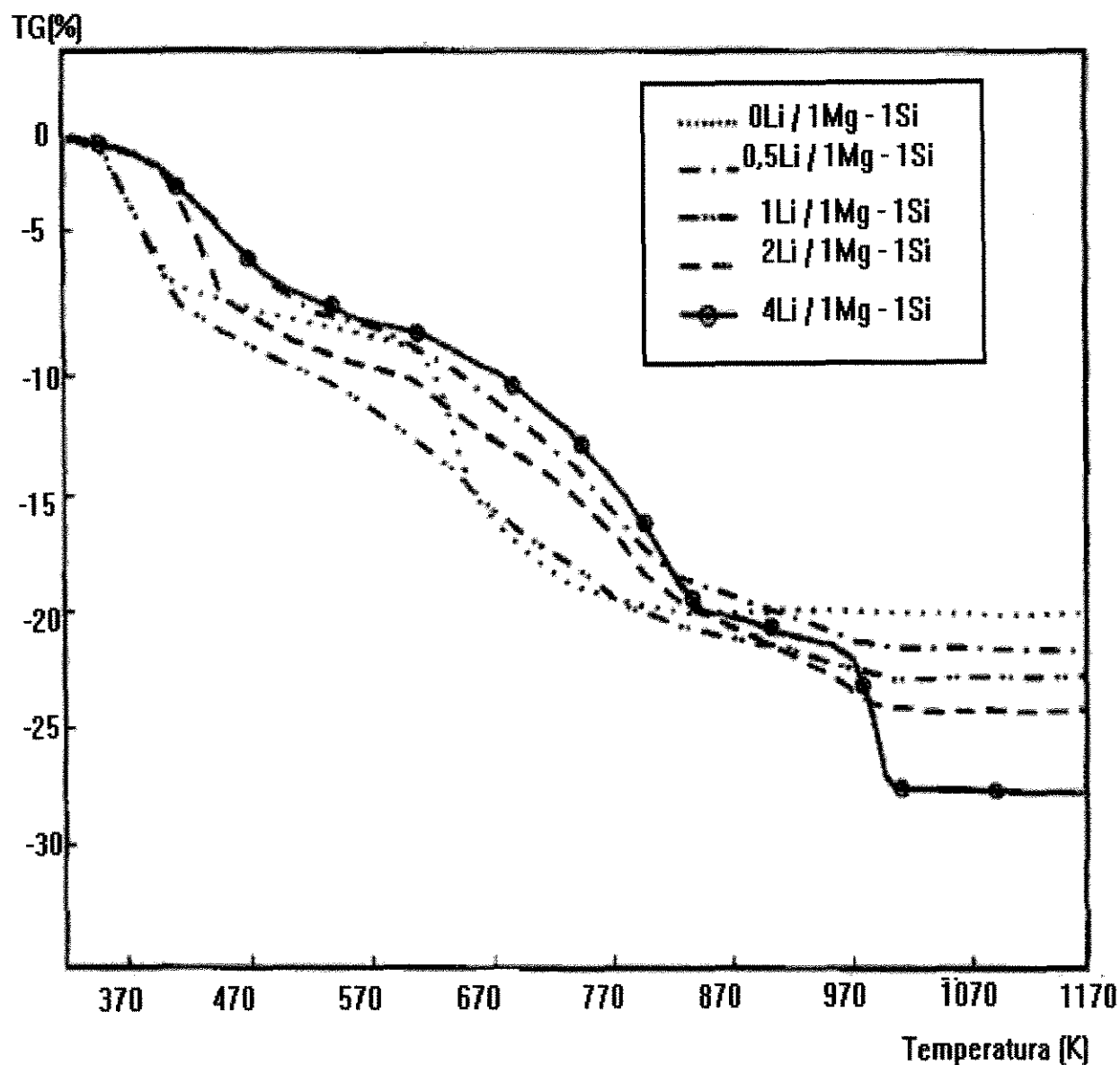


Figura 6 - Análise termogravimétrica do precursor C (Mg:Si = 1:1) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor C

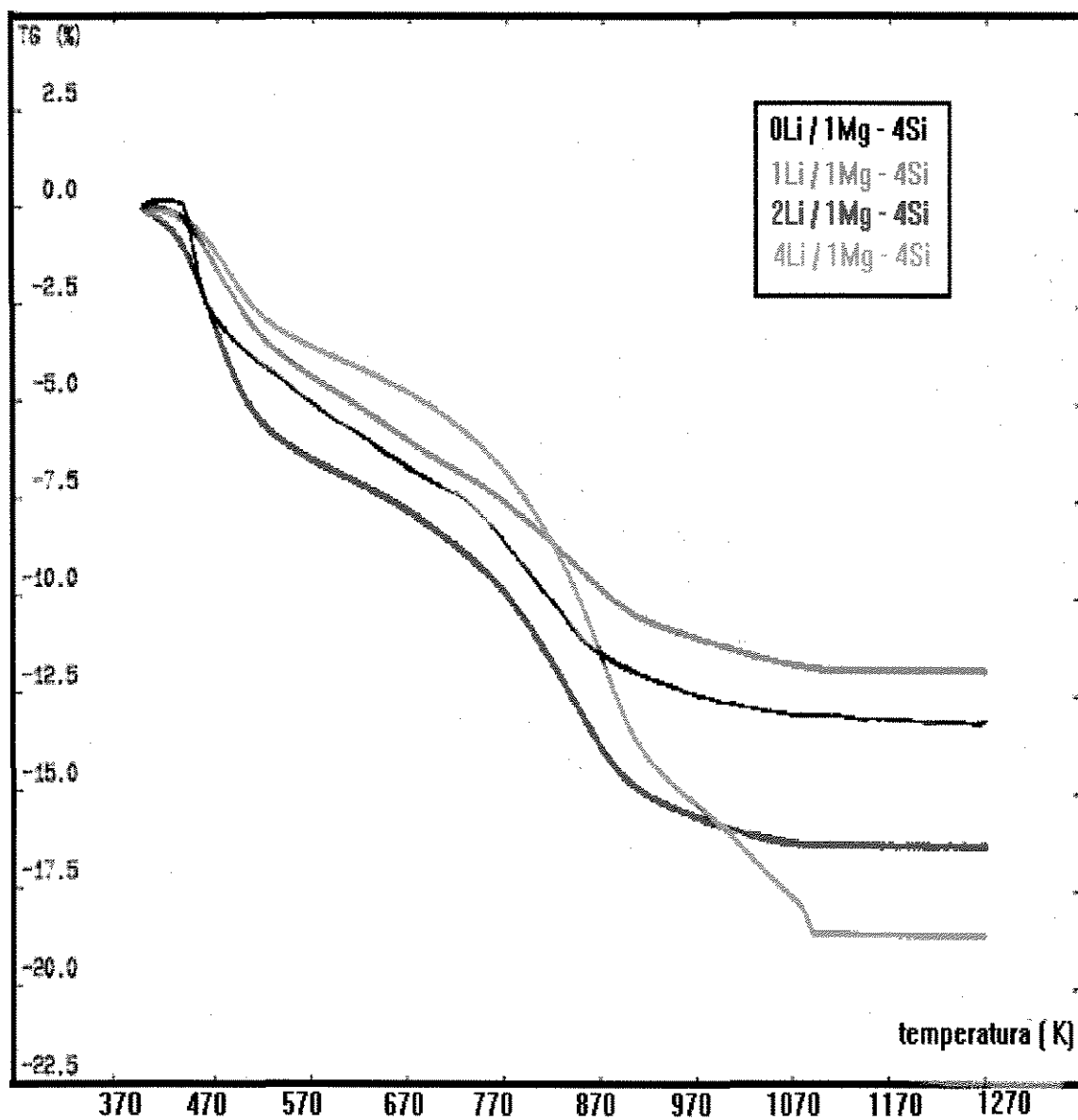


Figura 7 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor D (Mg:Si = 1:4)

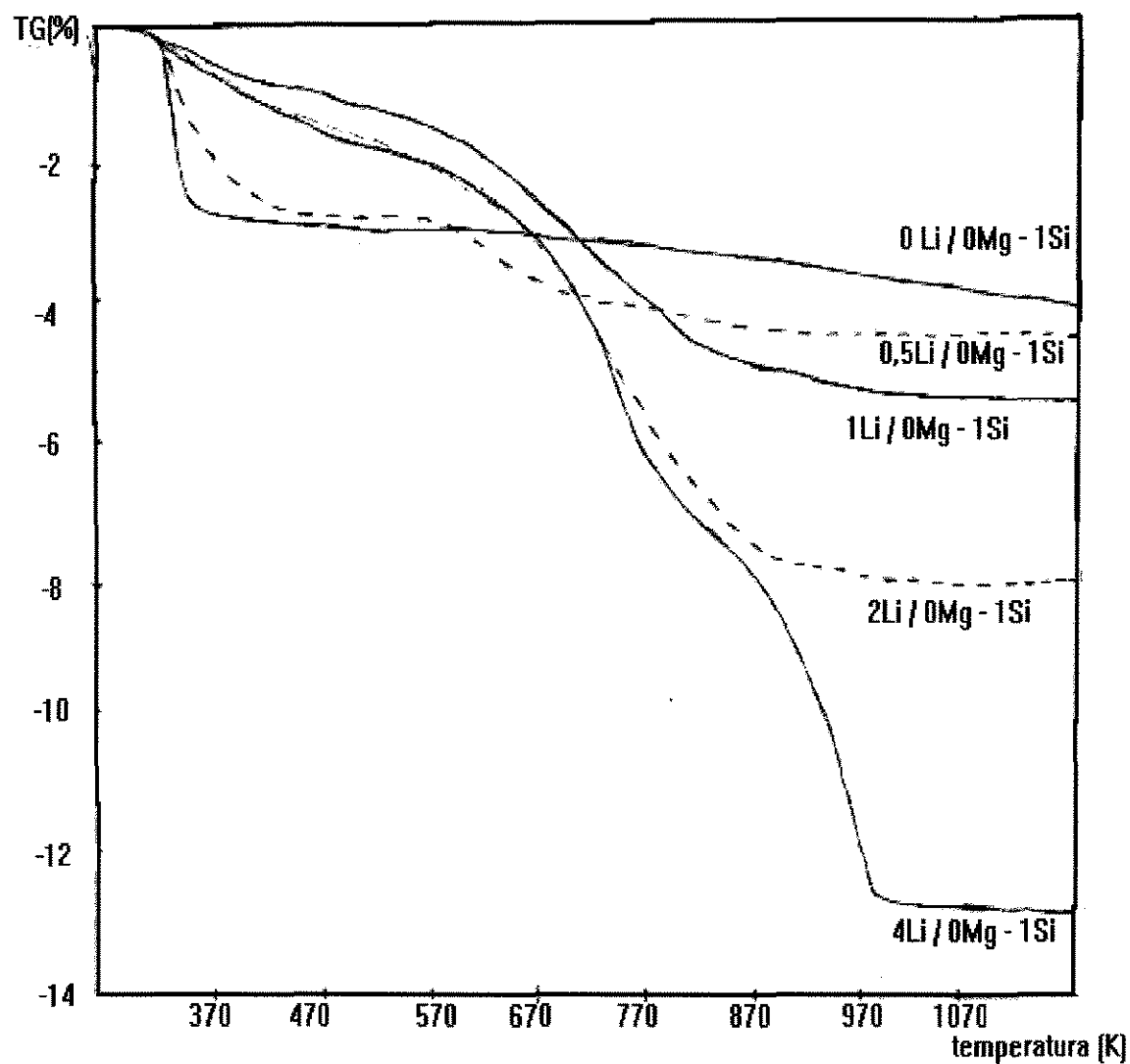


Figura 8 - Análise termogravimétrica do precursor E (Mg:Si = 0:1) e dos sólidos precursores com diferentes teores de lítio suportados no precursor E

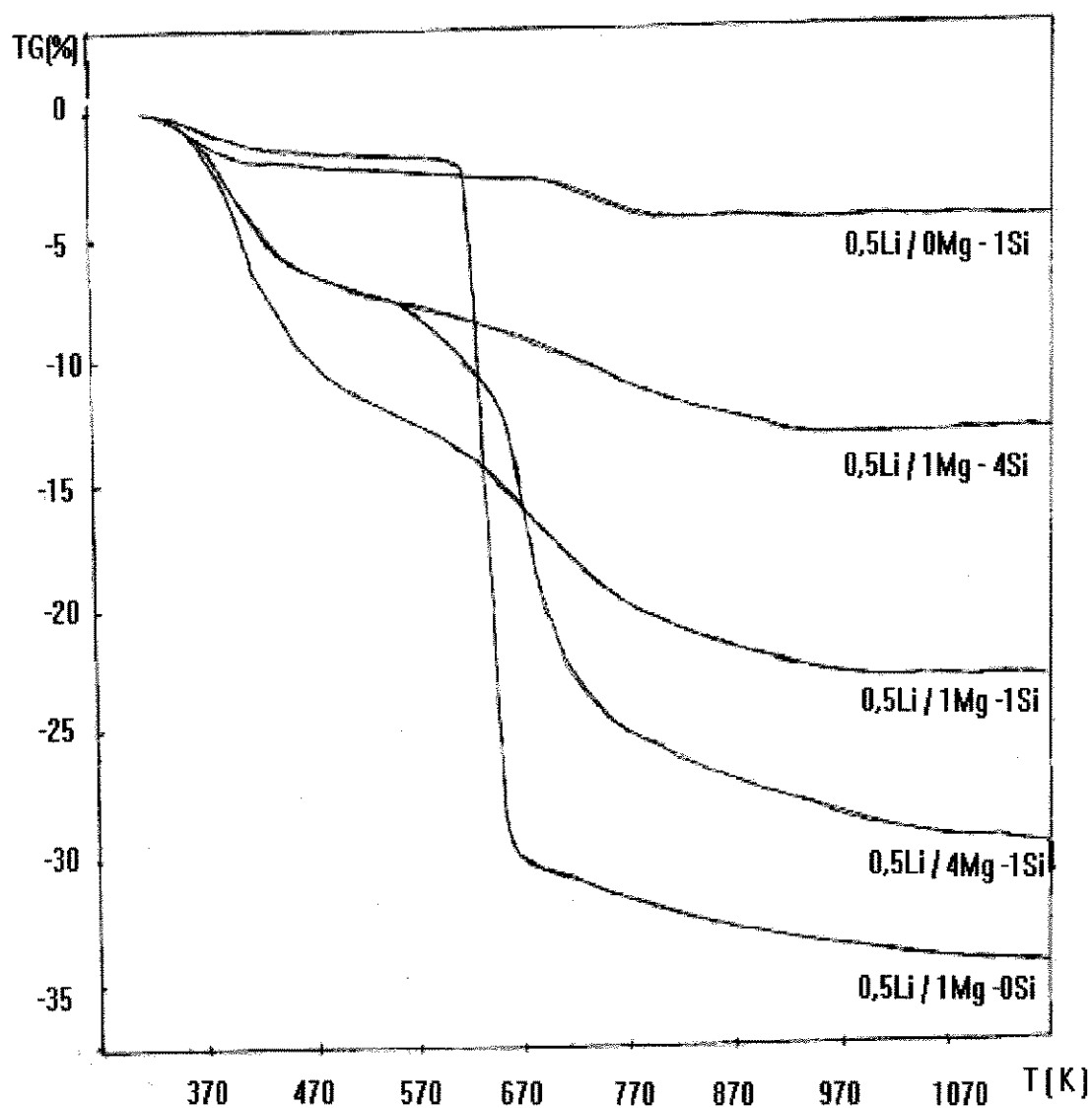


Figura 9 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 0,5$

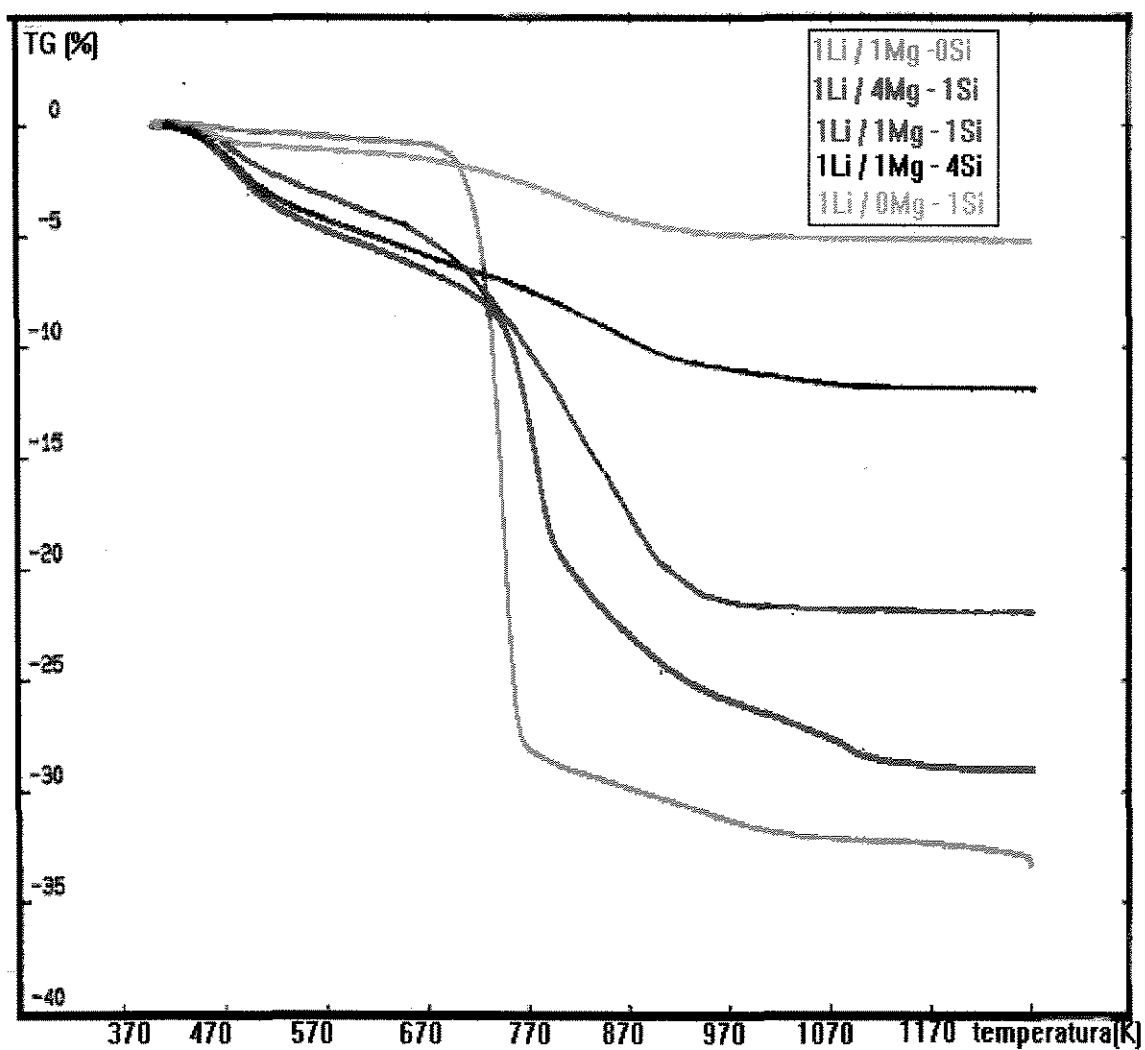


Figura 10 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 1$

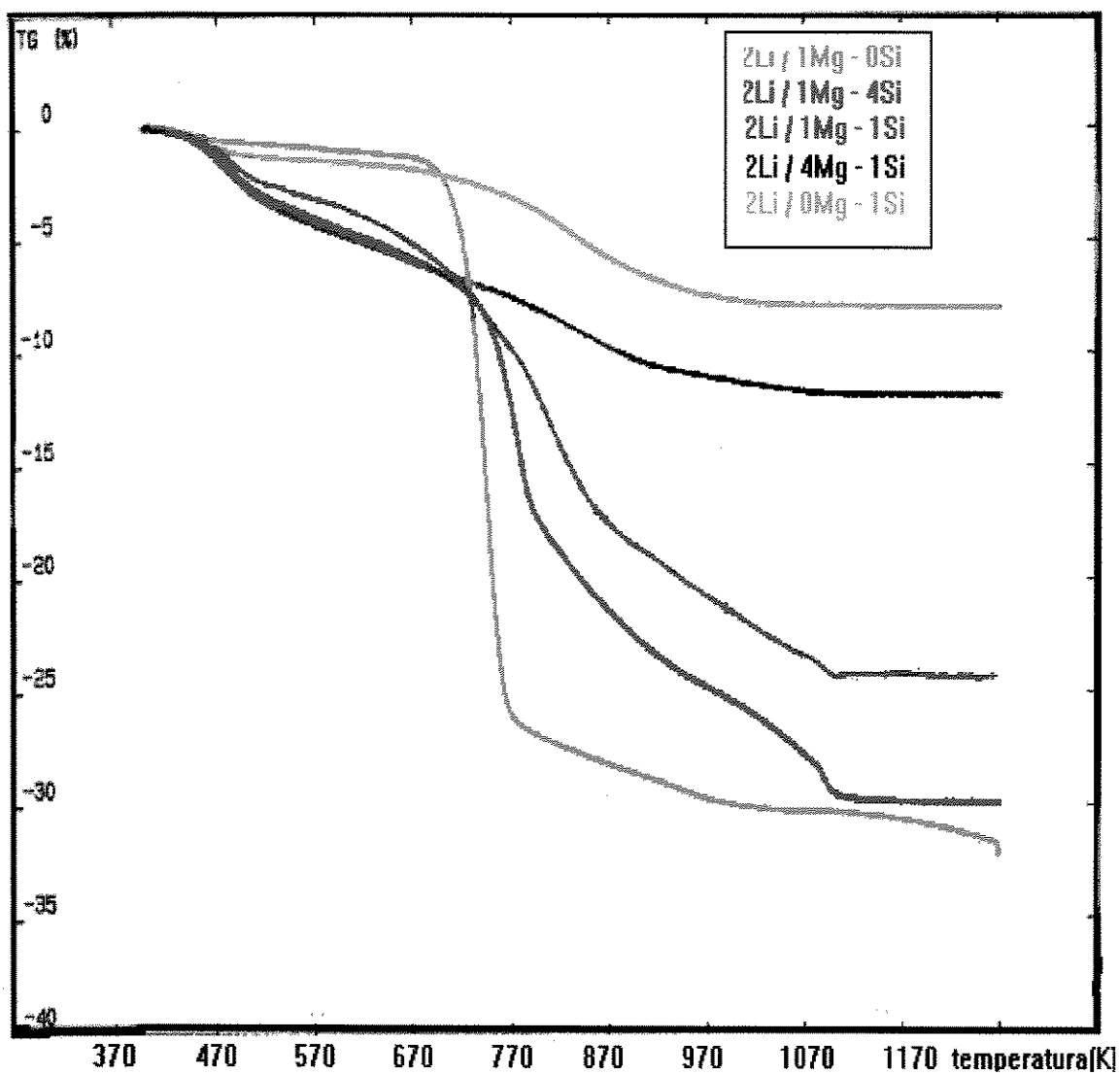


Figura 11 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg} + \text{Si}) = 2$

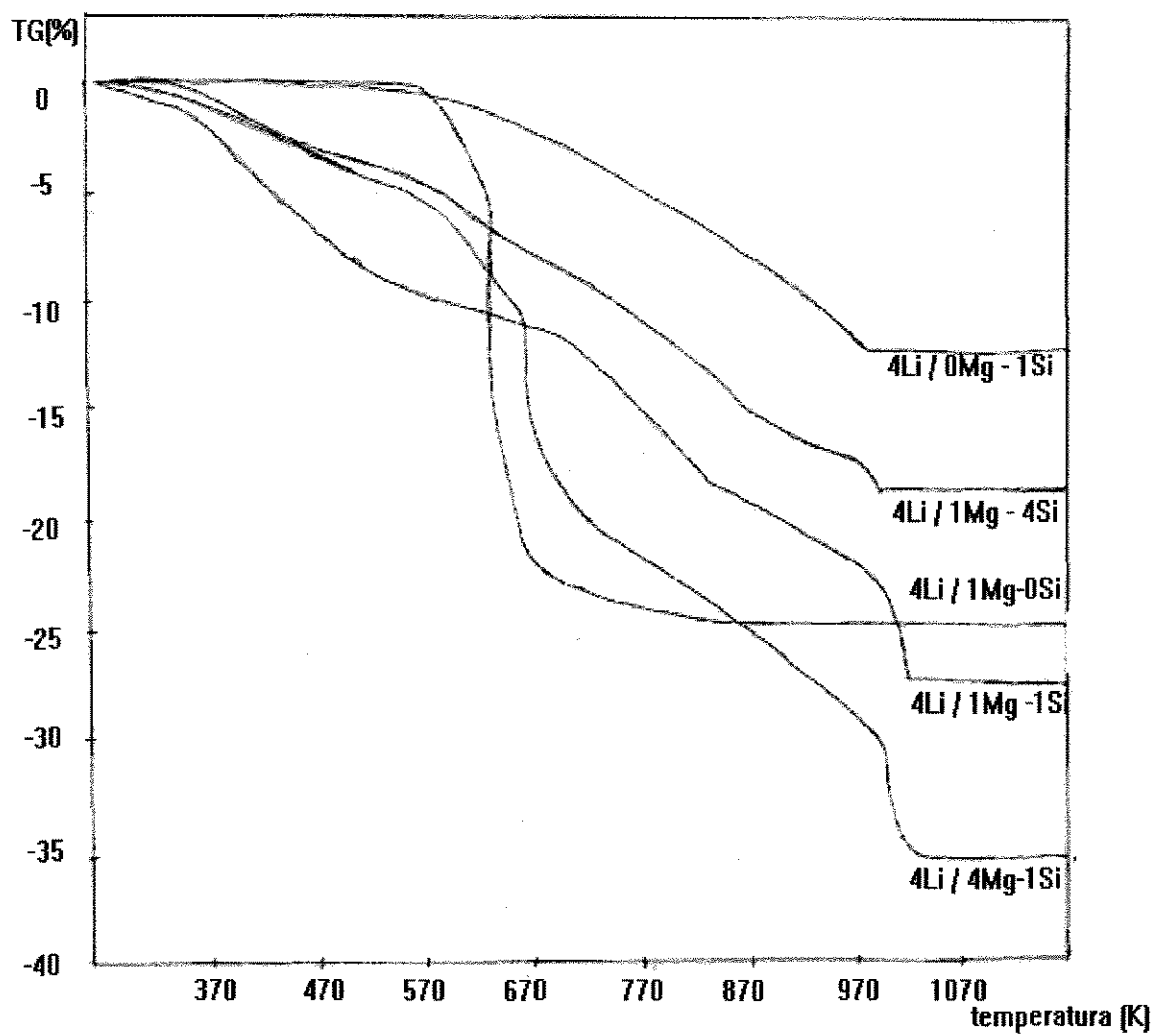


Figura 12 - Análise termogravimétrica dos diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 4$

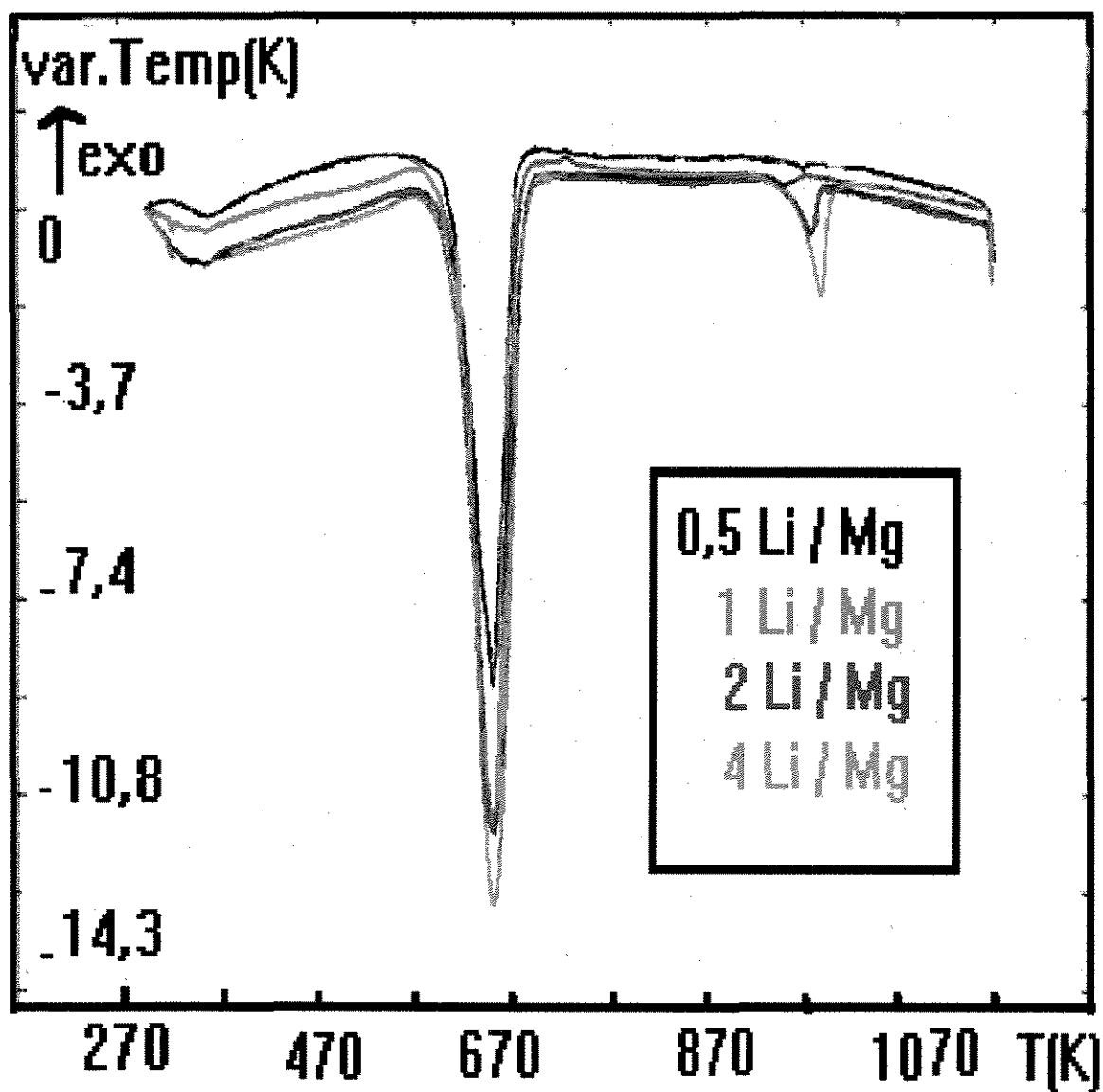


Figura 13 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor A (Mg:Si = 1:0)

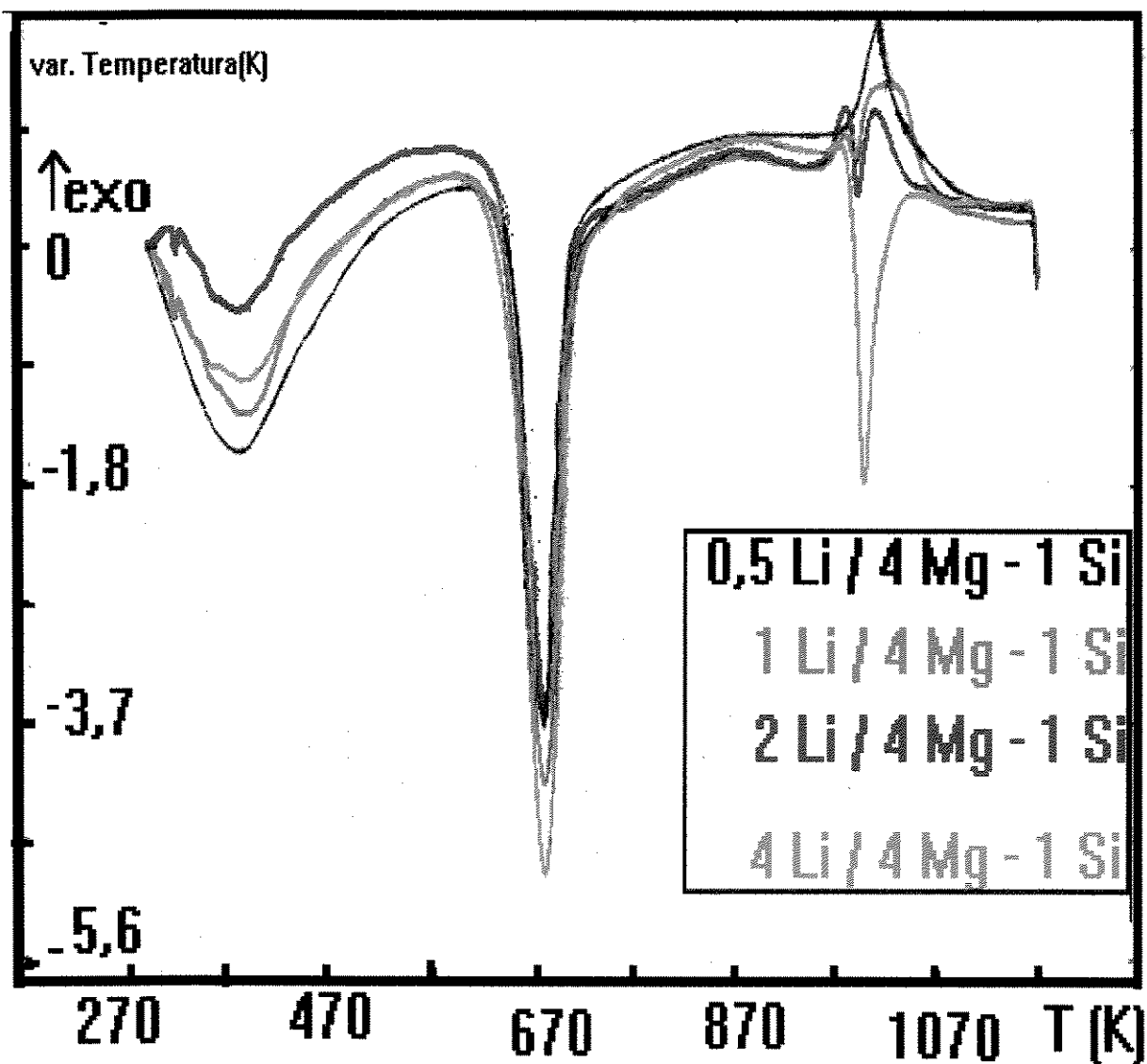


Figura 14 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor B (Mg:Si = 4:1)

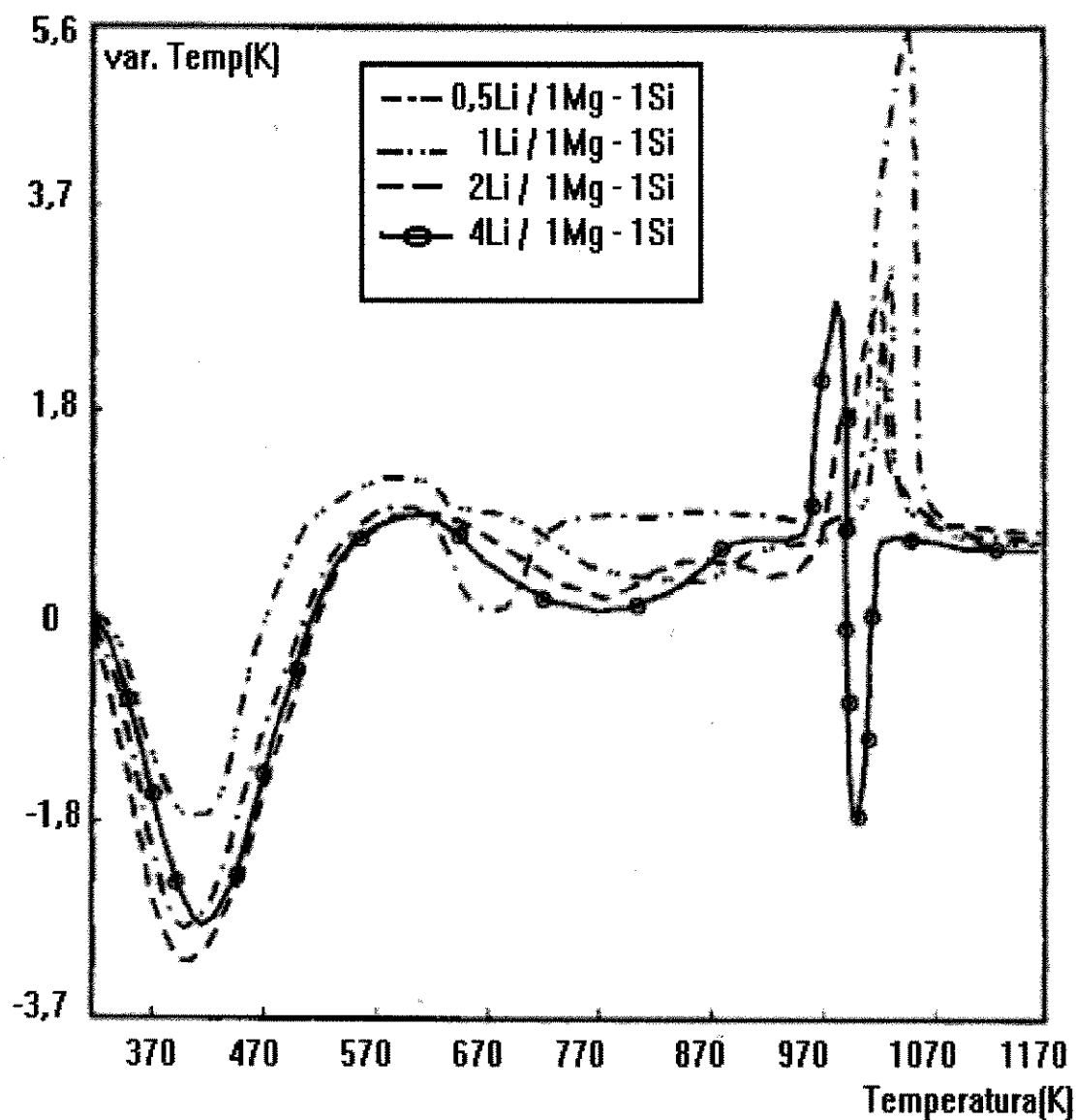


Figura 15 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados sobre o precursor C (Mg:Si = 1:1)

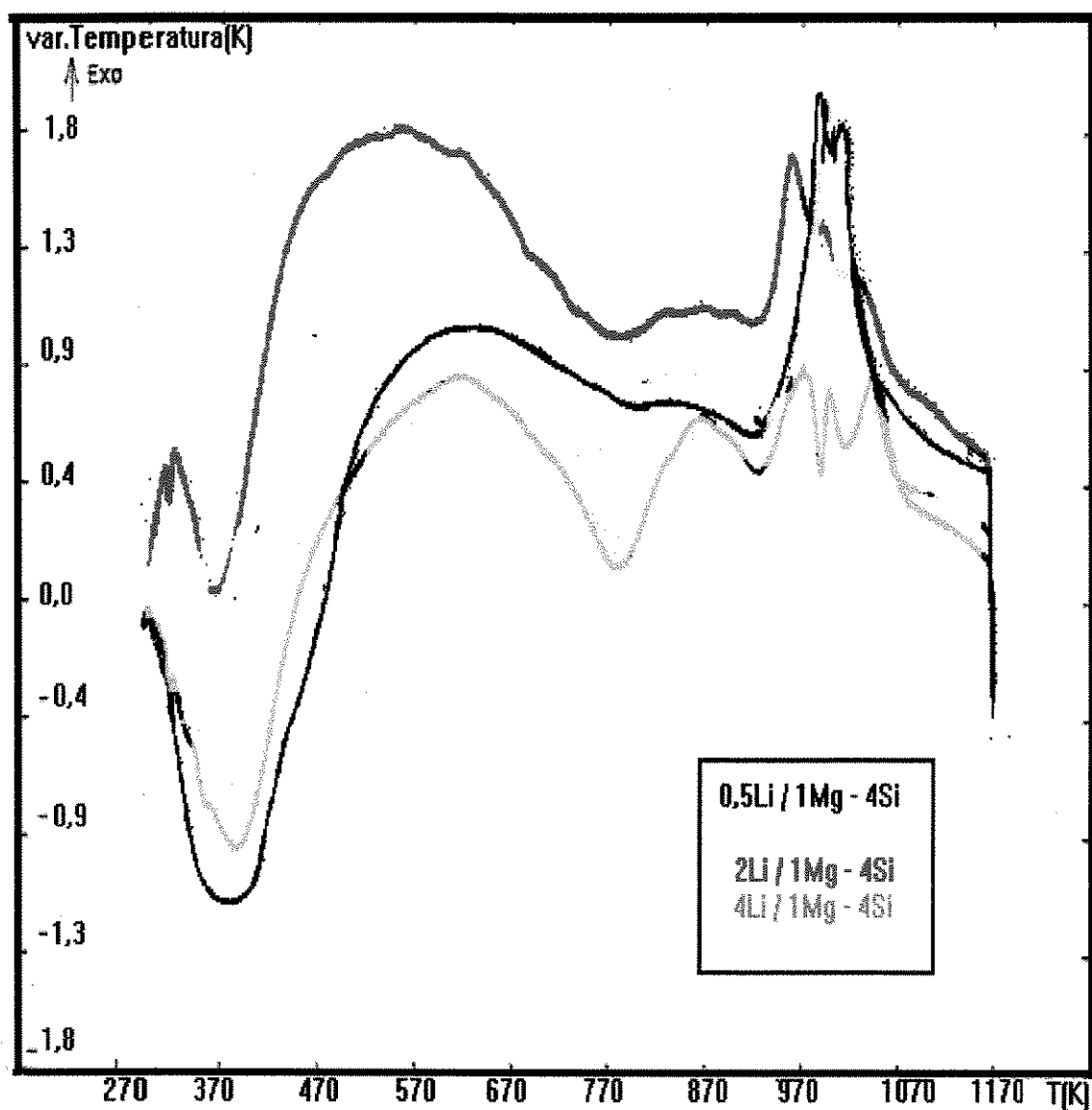


Figura 16 - análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor D (Mg:Si = 1:4)

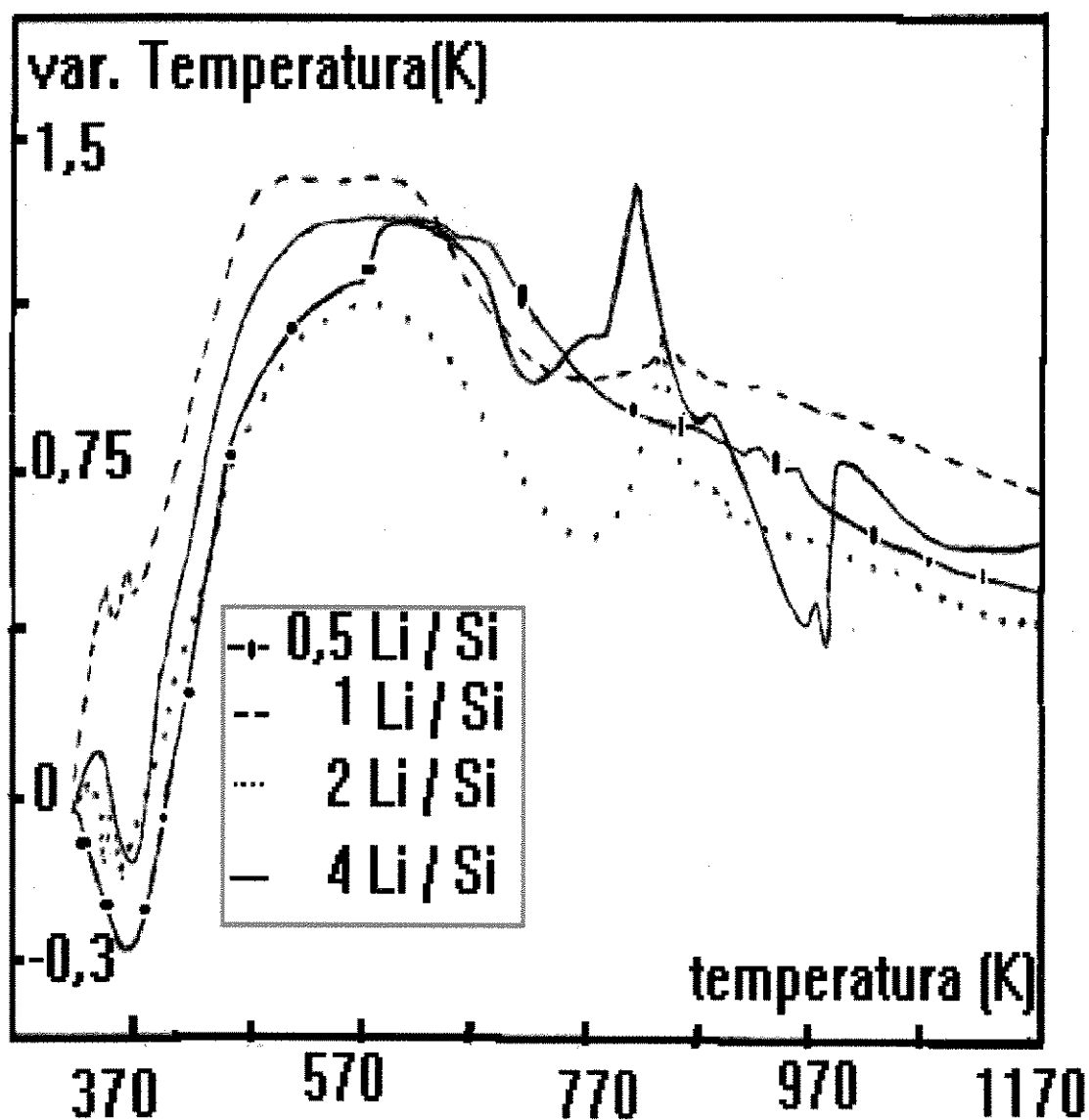


Figura 17 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor E (Mg:Si = 0:1)

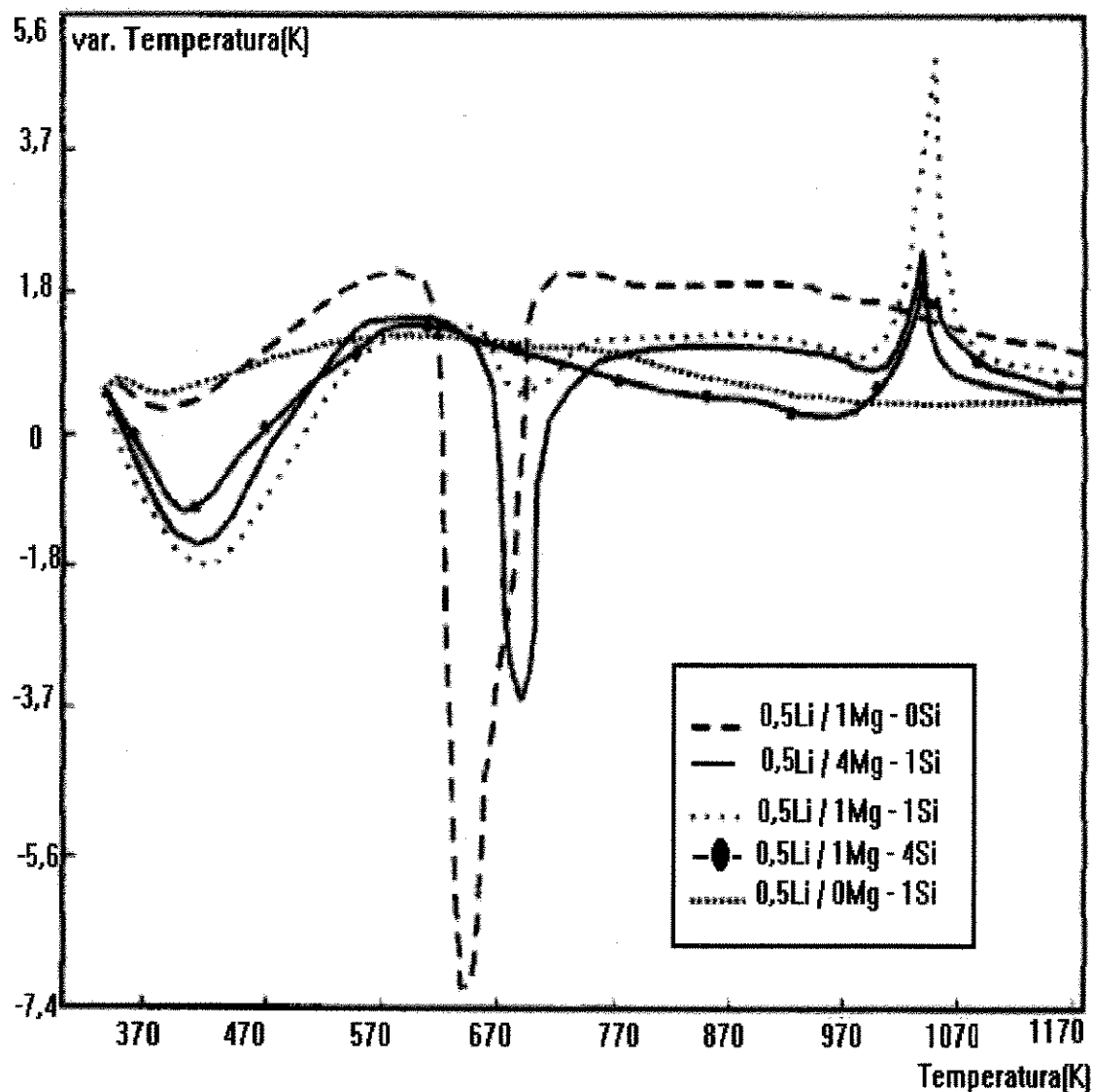


Figura 18 - Análise termodiferencial para os diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 0,5$

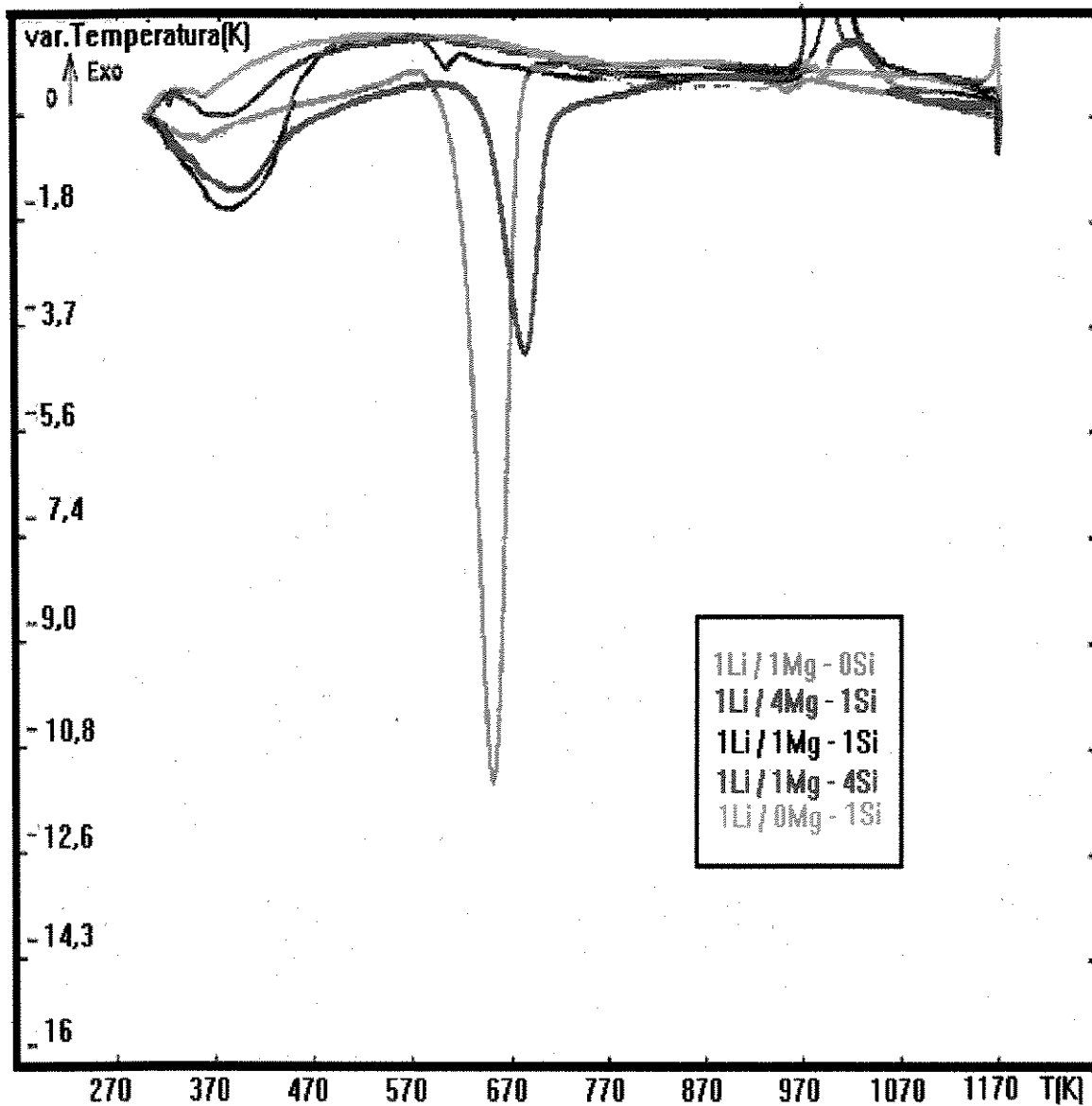


Figura 19 - Análise termodiferencial para os diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 1$

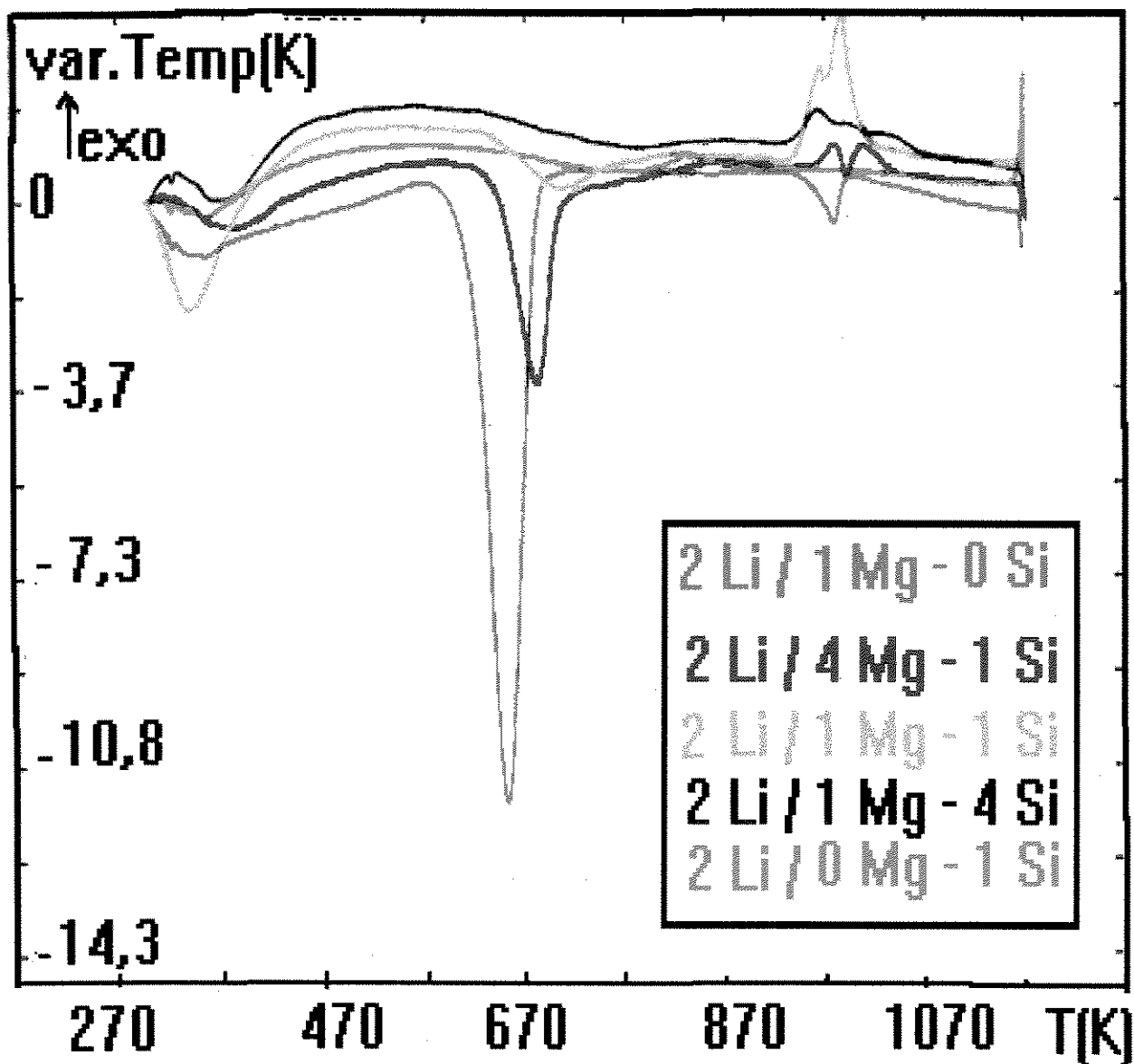


Figura 20 - Análise termodiferencial para os diferentes precursores, com teor de lítio numa relação $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Si}) = 2$

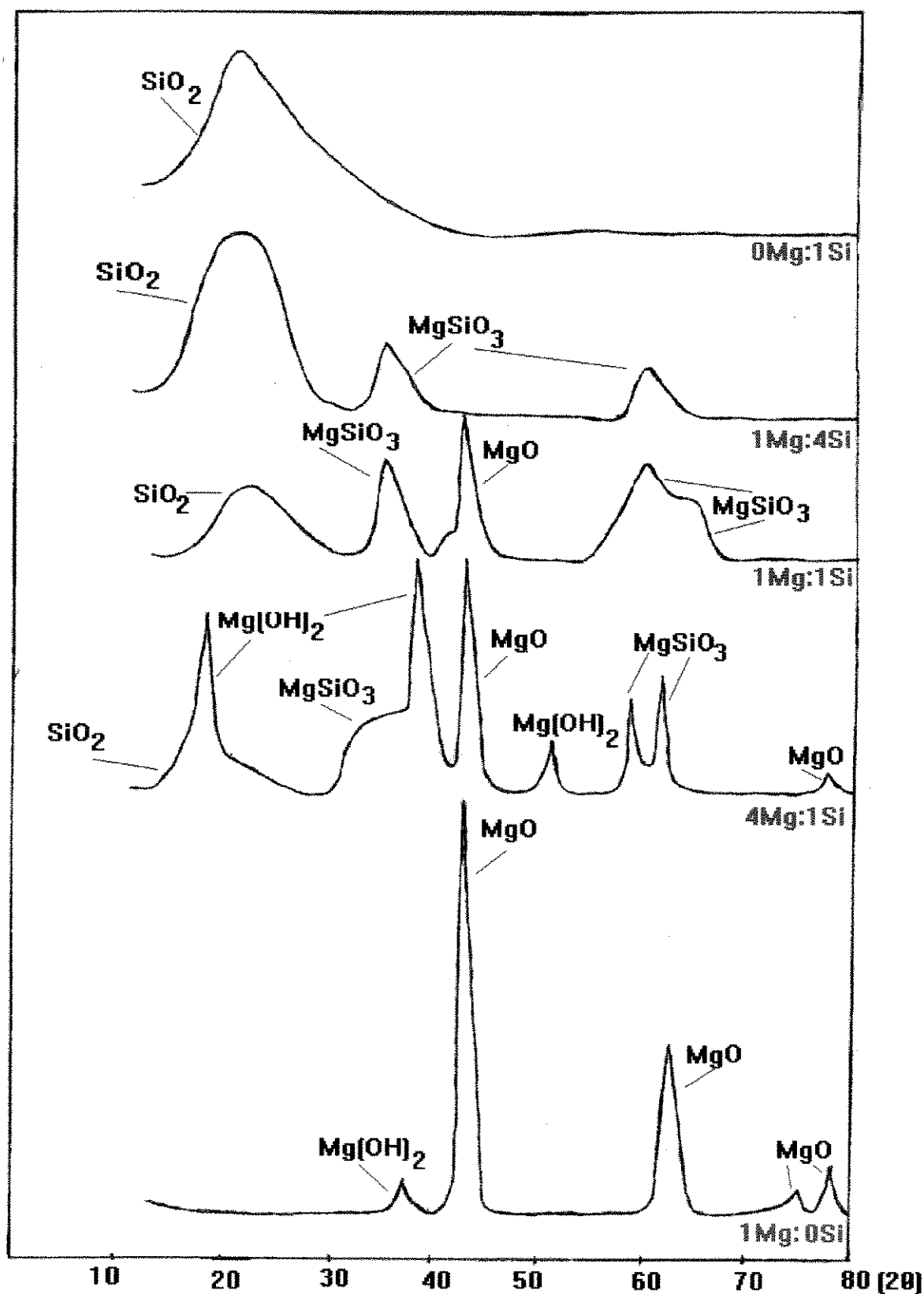


Figura 21 - Difrátogramas de raios-X dos diferentes precursores após terem sofrido o processo de calcinação e anterior à adição de lítio.

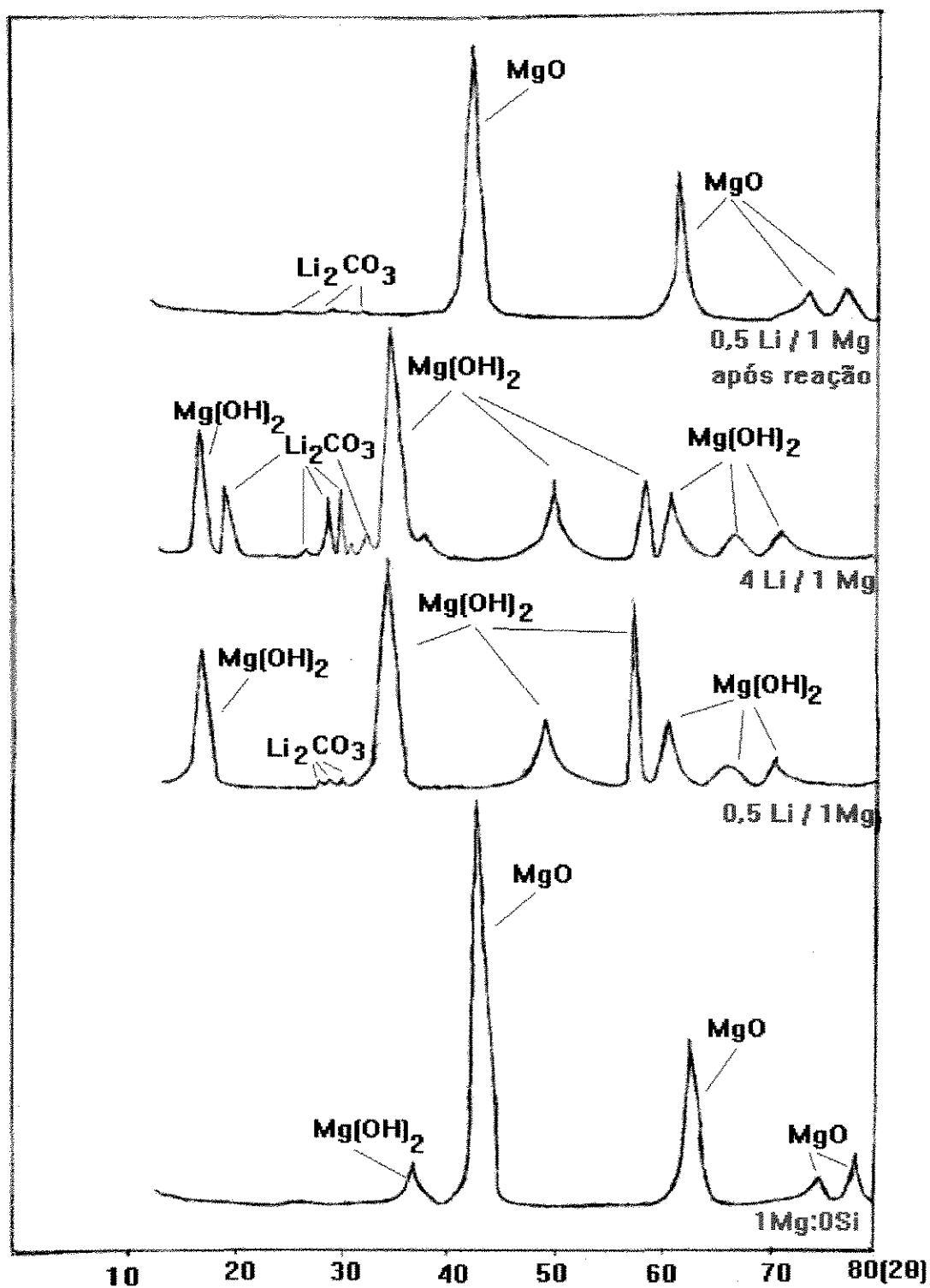


Figura 22 - Difrátogramas de raios-X do precursor A (1Mg : 0Si), dos sólidos com diferentes teores de lítio (0,5Li / 1Mg - 0Si e 4 Li / 1Mg - 0Si) e do sólido 0,5 Li / 1 Mg - 0Si após a reação

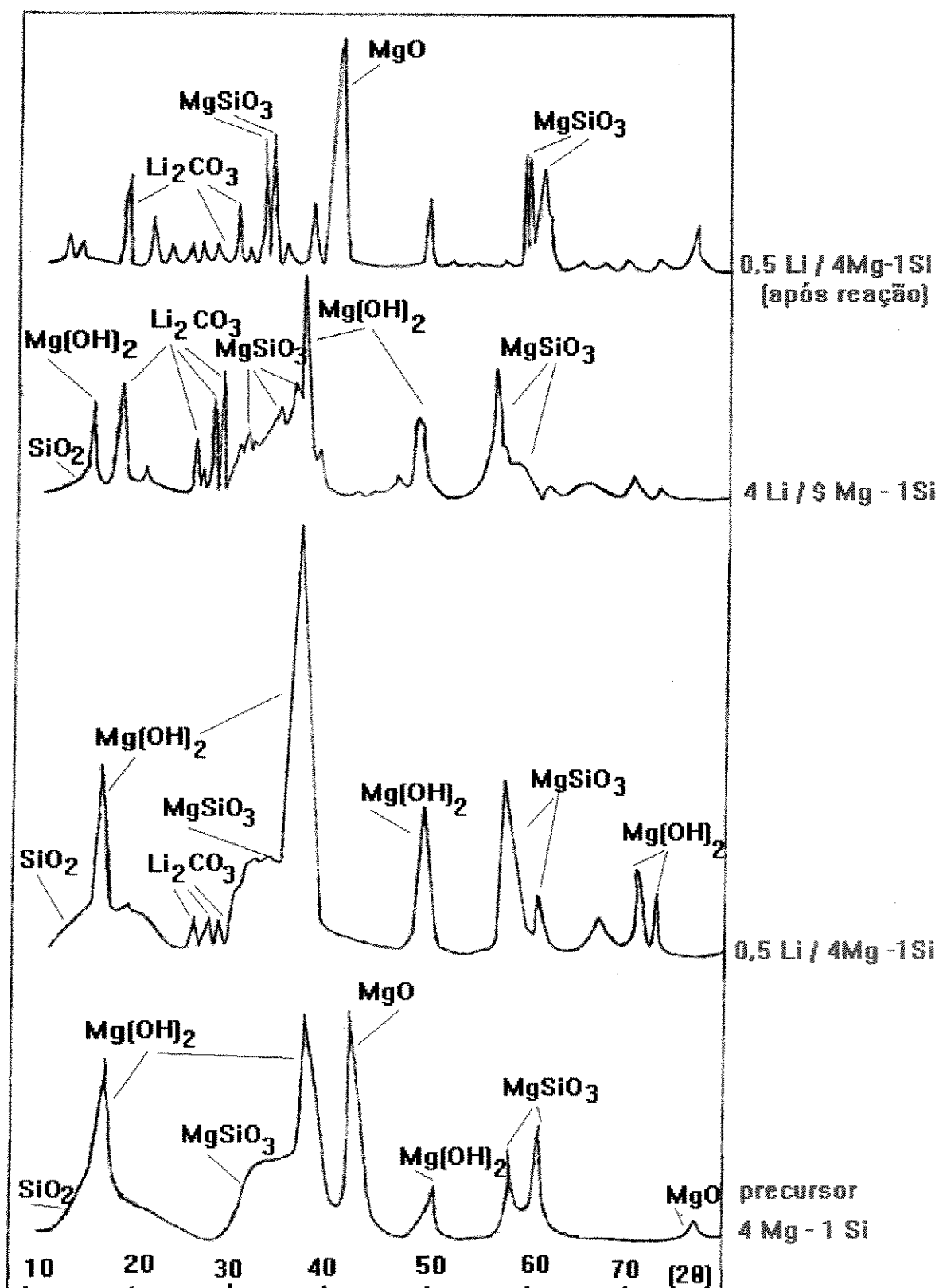


Figura 23 - Difrátogramas de raios-X dos sólidos precursor B (Mg:Si = 4:1) dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados sobre o precursor B (B0,5 e B4) e do sólido B0,5 após a reação (0,5 Li / 4Mg - 1Si)

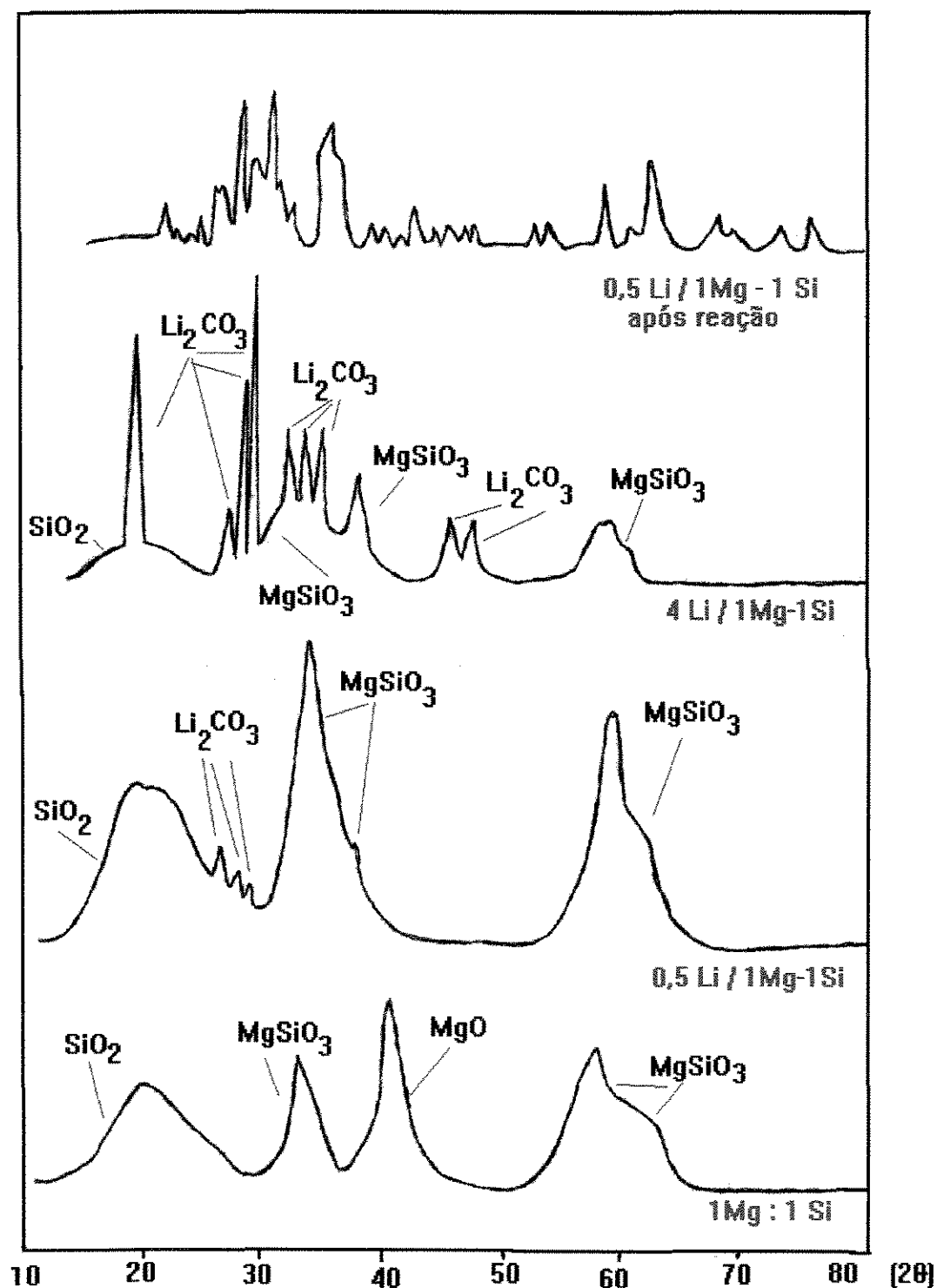


Figura 24 - Difrátogramas de raios-X do precursor C (1Mg:1Si), dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados sobre o precursor C (0,5Li/1Mg-1Si e 4Li/1Mg-1Si) e do sólido C0,5 após a reação (0,5 Li/1Mg -1Si após reação)

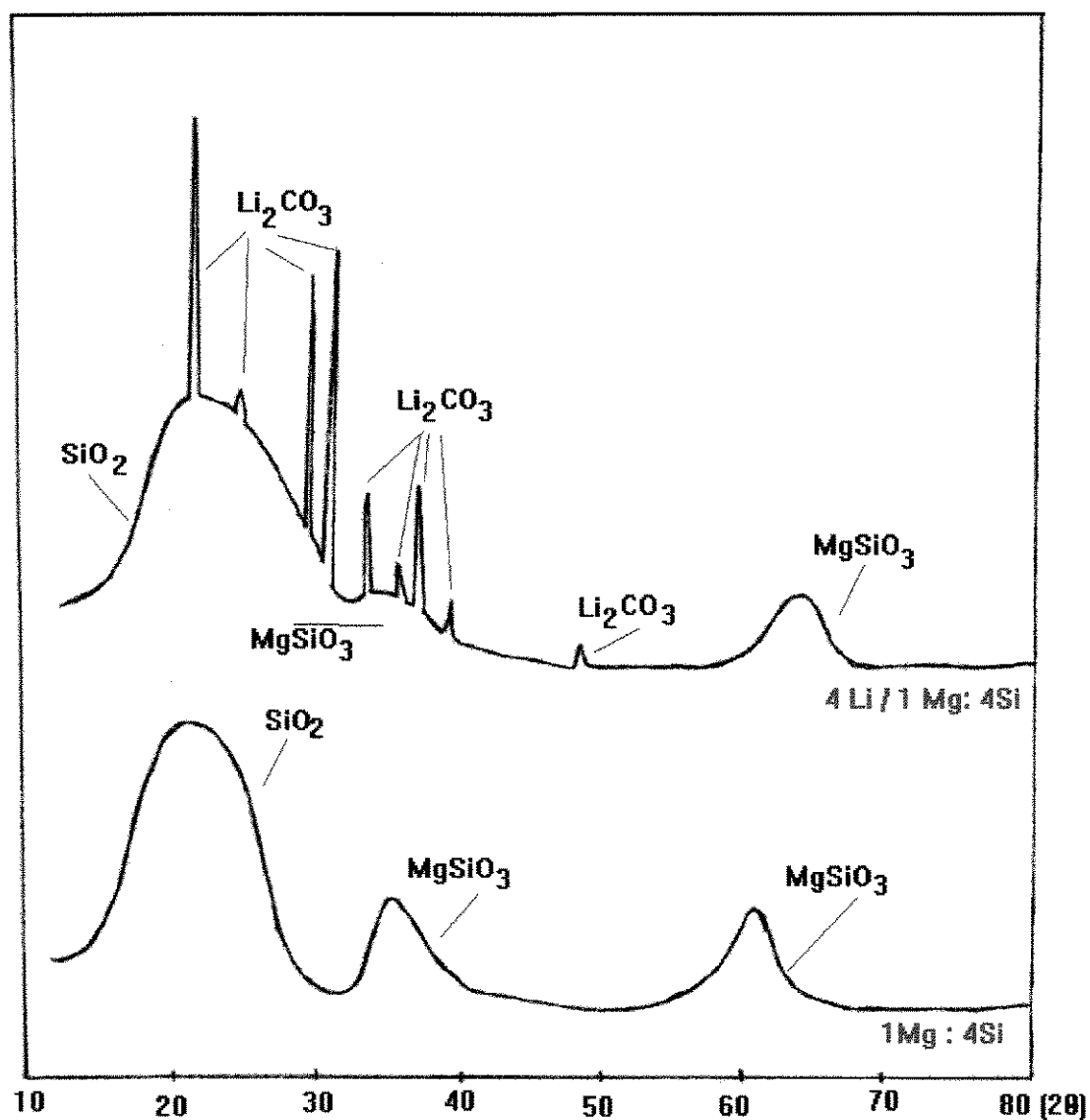


Figura 25 - Difrátogramas de raios-X do precursor D (1Mg: 4Si) anterior à adição de lítio e com a presença de lítio (4Li / 1Mg:4Si)

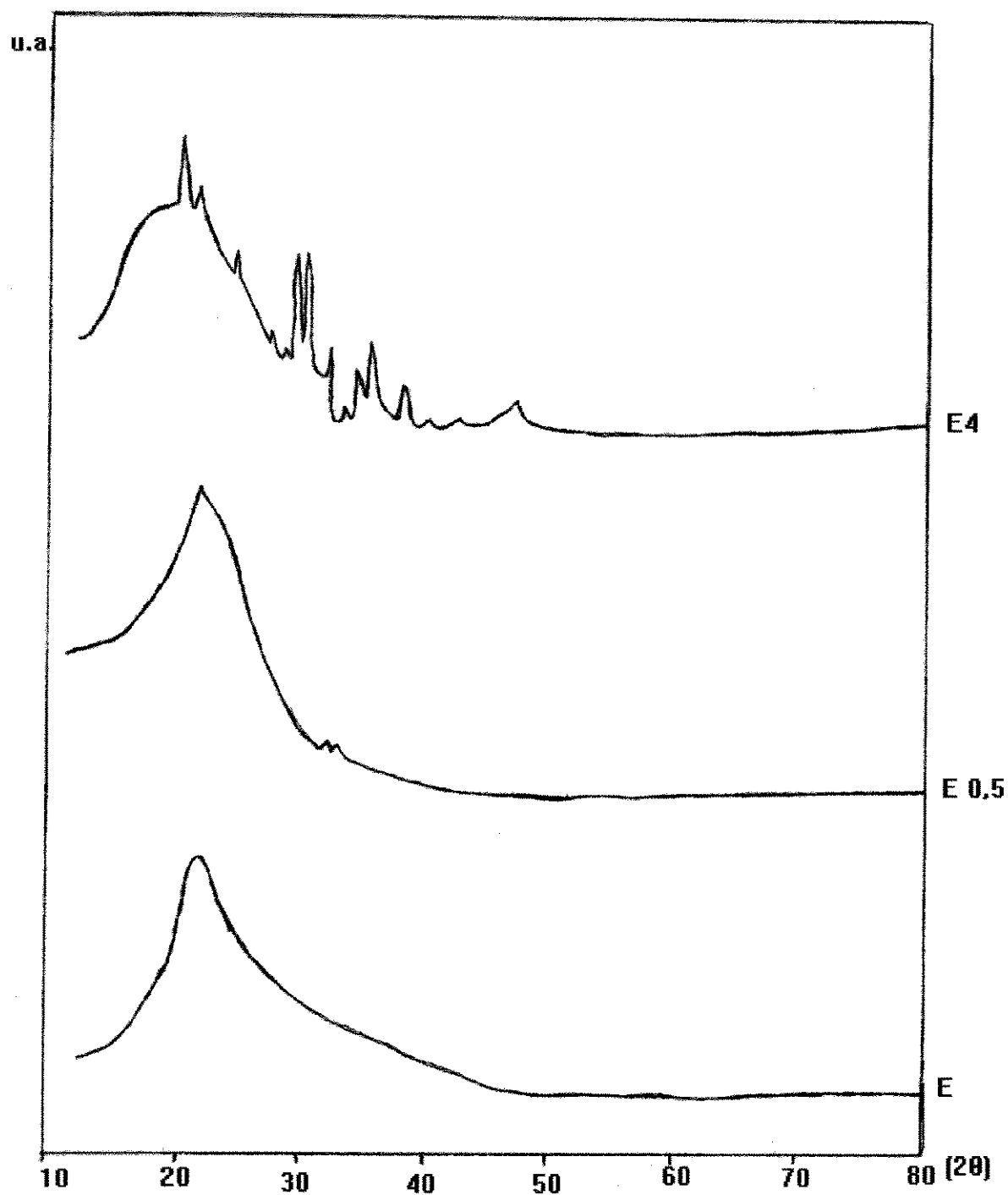


Figura 26 - Difrátogramas de raios-X do precursor E ($\text{Mg:Si} = 0:1$) e dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor E (E0,5 e E4)

4.4 Medida da área superficial BET e volume de poros

Foram medidas a área superficial BET e o volume de poros de alguns dos sólidos precursores e alguns catalisadores após a reação de acoplamento oxidativo de metano. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Área superficial BET e volume de poros

SÓLIDO	ÁREA SUPERFICIAL BET (m ² g ⁻¹)	VOLUME DE POROS (cm ³ g ⁻¹)
precursor A*	82,4	0,251
precursor B*	230,5	0,542
precursor C*	249,0	0,794
precursor D*	267,2	1,069
precursor E*	155,0	1,300
catalisador A4**	4,8	0,024
catalisador B1**	19,8	0,111
catalisador C1**	1,3	0,0036
catalisador E0,5**	81,04	0,982

* medida nos precursores anterior à adição de lítio

** medida nos catalisadores após a reação de oxidação

O volume de poros medido pela quantidade de água introduzida até o ponto úmido para o precursor A(Mg:Si = 1:0) após ter sido calcinado foi de 1,6 cm³ g⁻¹ (Tabela1), enquanto o volume de poros por fisissorção de nitrogênio foi de 0,25 cm³ g⁻¹ (Tabela 3). Esta diferença pode ser atribuída aos seguintes fatores: se considerarmos que parte da água introduzida ao sólido calcinado é utilizada na conversão de MgO a Mg(OH)₂, como sugerem as análises termogravimétricas e de difração de raios-X, e como esta reação é exotérmica, a quantidade total de água introduzida no precursor calcinado pode ser atribuída à soma do volume de poros, da quantidade estequiométrica de água necessária para a transformação de MgO a Mg(OH)₂ e da água que evapora durante a liberação de calor da reação. A quantidade estequiométrica de água para transformação de MgO a Mg(OH)₂ é de 0,45 cm³ g⁻¹. A entalpia da reação de

transformação $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ é $\Delta H^\circ_{298} = -81,3 \text{ kJmol}^{-1}$ (JANAF, 1967) ou $\Delta H^\circ_{298} = -2,03 \text{ kJg}^{-1}$ de MgO. Pode em parte ser atribuída também ao fato que durante a transformação de MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$, deve ter havido o fechamento de lamelas existentes entre as camadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, havendo menor quantidade de poros no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ após o processo de transformação de MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Os óxidos mistos B (Mg:Si = 4:1), C (Mg:Si = 1:1) e D (Mg:Si = 1:4) apresentam uma área superficial BET duas vezes maior que MgO (precursor A) (Tabela3). Assim, a presença de sílica no precursor é suficiente para aumentar significativamente a área superficial do sólido precursor. Constata-se o efeito sinérgico, isto é, que o valor da área superficial BET dos óxidos mistos não é um valor médio entre os óxidos puros (precursores A e E). Constata-se que quanto maior o teor de sílica no óxido misto, maior é o valor do volume de poros por massa de precursor.

Quando realizou-se a medida da área superficial dos catalisadores após terem sofrido a reação de acoplamento oxidativo de metano, constatou-se que para os sólido A4, com lítio impregnado sobre o precursor A (Mg:Si = 1:0), houve uma diminuição de área superficial de 16 vezes, enquanto que para o sólido impregnado sobre o precursor B (Mg:Si = 4:1) houve uma diminuição de 10 vezes, mostrando que a presença de uma quantidade limitada de sílica no catalisador, na forma de óxido misto, além de aumentar o valor de área superficial, atenua o efeito da sinterização no catalisador durante a reação. O mesmo efeito de atenuação na desativação do catalisador Li/(Mg+Si) em relação ao catalisador Li/MgO foi constatado por Martin et al (1990).

O pequeno valor da área BET para o sólido C1 sugere que durante a reação por algumas horas a uma temperatura acima de 1000K, ocorre a formação de MgSiO_3 cristalina e isto causa uma diminuição significativa no valor da área superficial BET. O efeito não é tão pronunciado no catalisador B1, pois conforme foi constatado pelas análises termogravimétrica e termodiferencial, quanto mais equimolar a relação Mg:Si (no caso, precursor C) maior a quantidade de MgSiO_3 formada.

Para o catalisador obtido sobre o precursor E (Mg:Si = 0:1), a diminuição de área superficial foi de aproximadamente 50%. Rynkowski et al (1996) constataram para catalisadores com diferentes teores de lítio impregnados em sílica, que o aumento do teor de lítio diminui significativamente a área superficial do catalisador. Para um catalisador com 1% de lítio em peso, a área encontrada é de $12,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que para um

catalisador com 3% de lítio, a área encontrada é de $2,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para catalisadores de Li/MgO não foi constatada essa variação da área BET com o teor de lítio do catalisador.

4.5 Reação de acoplamento oxidativo de metano

Foram realizados ensaios não catalíticos da reação de oxidação de metano, com alimentação dos gases e temperatura de reação nas mesmas condições utilizadas na reação, mas na ausência de catalisador. Não se constatou a formação de novos compostos, mostrando que a reação não ocorre na ausência de catalisador nas condições de reação analisadas.

A Figura 1A do Apêndice mostra um cromatograma típico de alimentação dos reagentes e a Figura 2A mostra um cromatograma típico com os componentes de saída do reator durante a reação. Constata-se a presença de N_2 , gás inerte; CO, produto com menor tempo de retenção na coluna cromatográfica; CH_4 que não foi consumido durante a reação; CO_2 e finalmente C_2H_4 e C_2H_6 . Constata-se que as condições de operação da coluna cromatográfica permitiram a separação dos produtos em diferentes tempos de retenção na coluna. O pico cromatográfico referente ao oxigênio não está presente, pois a quantidade de O_2 presente no produto é muito pequena os tempos de retenção de O_2 e N_2 são muito próximos, inviabilizando a sua separação. Esta somente seria viável com uma temperatura de coluna no início menor que 320K, mas a quantidade de oxigênio não reagida na corrente a jusante do reator é praticamente indetectável. Para uma mistura com razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, Ito et al (1985) constata que 85% de O_2 da mistura reagente é consumida na reação.

Os valores levados em consideração para cada catalisador no cálculos foram aqueles correspondentes à 2 horas de reação, uma vez que há variação de conversão de CH_4 , seletividade a C_2 e atividade específica com o tempo de reação (Figuras 34 e 35). Acredita-se que com um tempo menor de reação, não tenha tido tempo suficiente ainda de estabilizar todo o sistema na temperatura de reação (1070K) e as análises somente podem ser realizadas a cada 50 minutos no mínimo.

A figura 27 mostra as conversões de metano para os catalisadores avaliados na reação de oxidação de metano. Constata-se que quanto maior o teor de magnésio no sólido precursor, mais elevada é a conversão de metano. Os resultados para o precursor

E (Mg:Si = 0:1) não estão apresentados, pois a conversão de CH_4 é muito pequena nas condições de reação utilizadas, mostrando que o precursor ácido SiO_2 , não favorece a reação de oxidação de metano, seja ela de acoplamento ou total. A possível presença de meta-silicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$) no sólido precursor, conforme constatado pela análise termodiferencial, mostra que $\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$ não é ativo para as reações de acoplamento oxidativo e total de metano. Martin et al (1990) constataram que a presença de silicato de lítio no catalisador inibe a reação de acoplamento oxidativo.

O óxido básico MgO como suporte para o lítio apresenta maiores valores de conversão do que os óxidos mistos ácido-básicos, mostrando que a presença de silicato de magnésio (MgSiO_3), indicada nas análises de difração de raios-X e termogravimétrica, inibe a formação de sítios ativos para a reação estudada. Constata-se para os precursores C(Mg:Si = 1:1) e D(Mg:Si = 1:4) que um aumento do teor de lítio no sólido promove um ligeiro aumento da conversão de CH_4 , que pode ser relacionado tanto com o aumento da basicidade do sólido quanto com o aumento do teor de Li_2CO_3 (sítios Li^+O^- ou $\text{Li}^+\square$).

Para os catalisadores de lítio suportados no precursor A (Mg:Si = 1:0), constata-se que o aumento do teor de lítio na faixa estudada promove uma diminuição na conversão. Ito et al (1985) estudaram o efeito do teor de lítio na conversão de metano e constataram que o sólido que apresenta melhor conversão de metano contém 1% em peso de lítio. Conforme constata-se na Tabela 2, o sólido A0,5 apresenta teor de lítio de 1,14% em peso, mostrando estar de acordo com os dados apresentados por Ito et al (1985). A diminuição da conversão com o aumento do teor de lítio é atribuída ao fato que lítio está em excesso, o que acaba promovendo um efeito de aglomeração dos sítios de lítio, diminuindo a conversão com o aumento da quantidade de lítio.

Constata-se que a composição do precursor afeta de maneira mais significativa o valor de conversão da reação do que a variação do teor de lítio. A presença de silicato de magnésio (MgSiO_3) no precursor deve ter inibido a formação de sítios ativos diminuindo a conversão da reação. A provável presença de meta-silicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$) no catalisador de lítio suportado no precursor E (Mg:Si = 0:1) e os valores de conversão na reação de acoplamento sugerem que meta-silicato de lítio não é ativo para a oxidação de metano.

Não se deve comparar diferentes catalisadores, quando a conversão não é a mesma, pois a seletividade a determinado produto em uma reação é, em geral, função da conversão. No entanto, conforme se constata na Figura 27, a conversão nos diferentes sólidos precursores não é alterada significativamente. A Figura 28 mostra a variação da seletividade a C_2 (C_2H_4 e C_2H_6) para os diversos catalisadores de lítio suportados nos precursores A(Mg:Si = 1:0), B(Mg:Si = 4:1), C(Mg:Si = 1:1) e D(Mg:Si = 1:4). Constata-se que quanto maior a basicidade do sólido precursor (maior a quantidade de MgO), mais elevada é a seletividade a C_2 . Isto confirma que óxidos básicos favorecem a reação de acoplamento oxidativo de metano, enquanto que óxidos ácidos favorecem a oxidação total, levando preferencialmente à formação de CO e CO_2 . H_2O é outro produto da oxidação total de metano, mas em nenhuma análise foi detectada pois a coluna cromatográfica utilizada retém água. Desta forma, na linha de processo entre a saída do reator e a entrada do cromatógrafo foi colocado um frasco com peneira molecular 4A, de forma a reter água formada na reação. Martin et al (1990) constataam que para os catalisadores com relação Si/Mg entre 0 e 0,4, a seletividade a C_2 se mantém praticamente constante, em torno de 70%, no entanto, com valores na razão Si/Mg maiores, a seletividade diminui exponencialmente.

É observado também um efeito de compensação entre o lítio e a sílica, pois constata-se que o teor de lítio mais elevado nos catalisadores do mesmo precursor compensa em parte a diminuição na conversão de CH_4 (Figura 27) e na seletividade a C_2 (Figura 28) provocados pela maior quantidade de sílica no precursor misto MgO-SiO₂.

As Figuras 29 e 30 mostram respectivamente as atividades areal e específica da reação em função teor de lítio, para os precursores A(Mg:Si = 1:0), B(Mg:Si = 4:1) e C(Mg:Si = 1:1). A atividade areal foi calculada a partir dos valores de área BET dos sólidos catalisadores após a reação, que estão apresentados na Tabela 3. Considerou-se que não há variação da área superficial BET com a variação do teor de lítio, considerando-se apenas a influência do precursor. Constata-se a influência da área superficial BET no valor da atividade catalítica, uma vez que os sólidos sobre o precursor C mostraram uma atividade areal ($mmol\ CH_4\ h^{-1}\ m^{-2}$) maior que os sólidos suportados nos precursores A e B, em função da baixa área superficial do sólido suportado no precursor C (Figura 29). Isso pode estar relacionado ao fato que o precursor C(Mg:Si) apresentou maior quantidade de $MgSiO_3$ formada e este composto

pode apresentar uma variação do estado de oxidação que corresponda ao estado de oxigênio ativo na reação (Li^+O^-), aumentando desta forma a atividade catalítica do sólido.

Uma variação na razão Mg:Si no precursor interfere significativamente os valores de atividade específica da reação, sendo que quanto maior o teor de magnésio na razão, maior é a atividade específica (Figura 30). Os valores encontrados atividade ($\text{mmol CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) por Martin et al (1990) mostram um valor de atividade máxima para Si/Mg = 0,76 quando foi avaliada toda a faixa Si/Mg, e que é atribuída à presença de silicatos básicos no catalisador. No entanto, não são fornecidas informações a respeito da área BET após a reação, de forma a observar o valor da atividade areal ($\text{mmol CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

Constata-se que quanto maior a área superficial do catalisador, menor sua atividade catalítica. No sistema estudado, pode ser atribuída ao fato que os precursores com maior área superficial são mais ácidos. Ito et al (1985) estudaram MgO de áreas superficiais diferentes e constataram que o material com menor área superficial apresentou melhor seletividade a C_2 numa mesma conversão, mostrando que quanto menor a área superficial, maior é a produção de C_2 . Isso pode ser atribuído ao fato que em material poroso, o contato do gás com a superfície catalítica é maior, formando OCH_3 , que leva à formação de CO_x , e conseqüentemente diminui a seletividade a C_2 . Para materiais de baixa área superficial (não porosos), CH_4 ao encontrar a superfície catalítica, forma radicais $\text{CH}_3\bullet$, que em fase gasosa forma C_2H_6 .

A Figura 31 mostra as seletividades aos compostos produzidos, para os catalisadores suportados sobre o precursor A (Mg:Si = 1:0) em função do teor de lítio. Os resultados mostram que para os catalisadores com maiores teores de lítio (relações Li/Mg+Si = 2 e 4), as seletividades aos compostos é pouco afetada, sugerindo haver a formação de aglomerados de lítio, a partir de um teor de lítio e acima deste teor, o aumento do teor de lítio não afeta mais os valores de seletividade e conversão de CH_4 .

Constata-se que o aumento da quantidade de C_2H_6 produzida ocorre ao mesmo passo da diminuição da quantidade de C_2H_4 , que pode ser atribuída aos fatos da competição entre CH_4 e C_2H_6 pelos mesmos sítios ativos e devido ao fato de consumo de C_2H_6 para a formação de C_2H_4 , conforme observado por Ito et al (1985).

A Figura 32 mostra as seletividades aos compostos formados na reação para os catalisadores com diferentes teores de lítio, suportados no precursor B (Mg:Si = 4:1).

Novamente é constatado que para os catalisadores com maiores teores de lítio, a seletividade é pouco afetada com o aumento do teor de lítio. O aumento do teor de lítio no catalisador promove um aumento da seletividade a CO_2 e uma diminuição na seletividade a CO , mostrando que CO_2 deve ser proveniente do CO , de acordo com mecanismo proposto por Ito et al (1985). Observa-se também que entre C_2H_6 e C_2H_4 o aumento da seletividade a um deles promove uma diminuição a outro, mostrando que eles competem pelo mesmo sítio e que o C_2H_4 é proveniente do C_2H_6 . Outra constatação é uma relação inversa entre as seletividades a C_2H_6 e CO_2 , mostrando que parte do CO_2 pode ser proveniente do C_2H_6 . Há uma relação inversa também entre CO e C_2H_4 , sugerindo que um destes compostos deve ser proveniente do outro.

A Figura 33 mostra o comportamento das seletividades a CO e CO_2 para catalisadores com diferentes teores de lítio suportados nos precursores A ($\text{Mg}:\text{Si} = 1:0$) e B ($\text{Mg}:\text{Si} = 4:1$). Constata-se que o catalisadores suportados no precursor A apresentaram uma relação CO_2/CO maior que as apresentadas pelos catalisadores suportados no precursor B, mas a formação de $\text{CO} + \text{CO}_2$ é maior para o precursor B, mostrando que a presença de sílica no precursor leva a um aumento na conversão a $\text{CO} + \text{CO}_2$, e conseqüentemente, uma diminuição na seletividade a C_2 ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$).

4.5.1 Variação da atividade do catalisador com o tempo

Foi constatado na literatura que ocorre a desativação do catalisador com o tempo (Galuszka, 1994; Krylov, 1993). Foi realizado um teste com o catalisador A4, acompanhando-se o desempenho do catalisador por um período de 24 horas de reação a 1070K. A Figura 34 mostra que ocorre diminuição da conversão de metano para o catalisador A4 em função do tempo de reação. O mesmo resultado é obtido na Figura 35, que mostra a desativação do catalisador A4, em função do tempo de reação. Devido à elevada temperatura de reação, ocorre a sinterização do catalisador, diminuindo a área superficial, além de já ter sido constatado na literatura que o lítio volatiliza a elevada temperaturas de reação. Por estes dois fatores, ocorre a desativação do catalisador com o tempo. Os maiores valores de atividade e de conversão ocorrem com duas horas de reação, uma vez que o tempo começou a ser contado a partir do momento que o reator

atingiu 1070K, mas o sistema pode demorar um tempo a mais para estabilizar a temperatura dos gases de alimentação no reator.

A proposta de estudar o catalisador de lítio sobre o óxido misto MgO-SiO_2 apresentou como uma das propostas verificar o efeito das propriedades ácido-básicas no valor de área superficial BET. Constata-se que o catalisador de lítio suportado no óxido misto (precursor B) apresenta um maior valor de área superficial BET que o catalisador Li/MgO , bastante estudado nesta reação. Mas por outro lado, o óxido misto como precursor levou a uma diminuição da conversão de metano e da seletividade a C_2 , não favorecendo a reação de acoplamento oxidativo de metano. No entanto, para o precursor C (Mg:Si), que apresenta maior quantidade formada de MgSiO_3 , os catalisadores apresentaram melhores valores de atividade areal que os sólidos Li/MgO (precursor A).

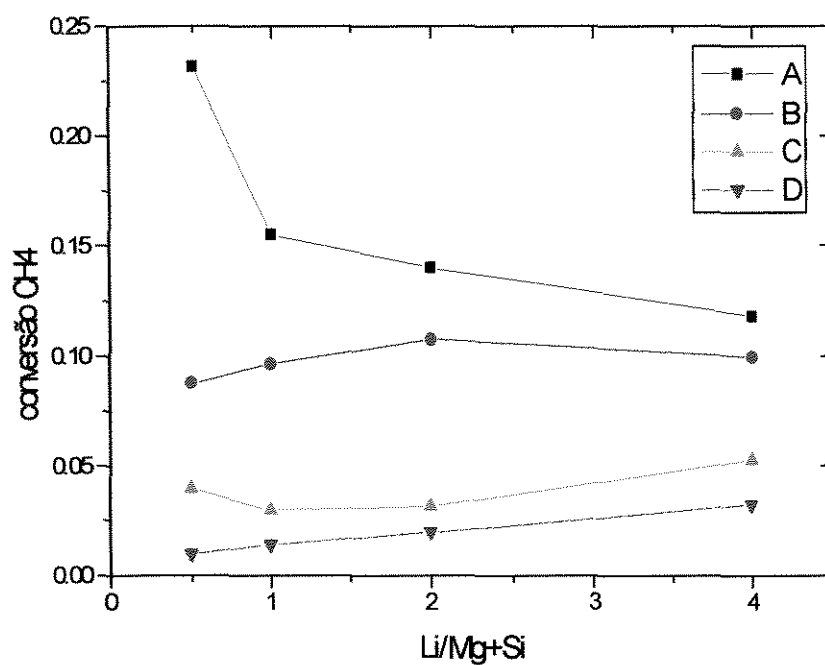


Figura 27- Conversão de metano na reação de acoplamento oxidativo de metano para os catalisadores testados sobre os precursores A(Mg:Si = 1:0), B(Mg:Si = 4:1), C(Mg:Si = 1:1) e D(Mg:Si = 1:4)

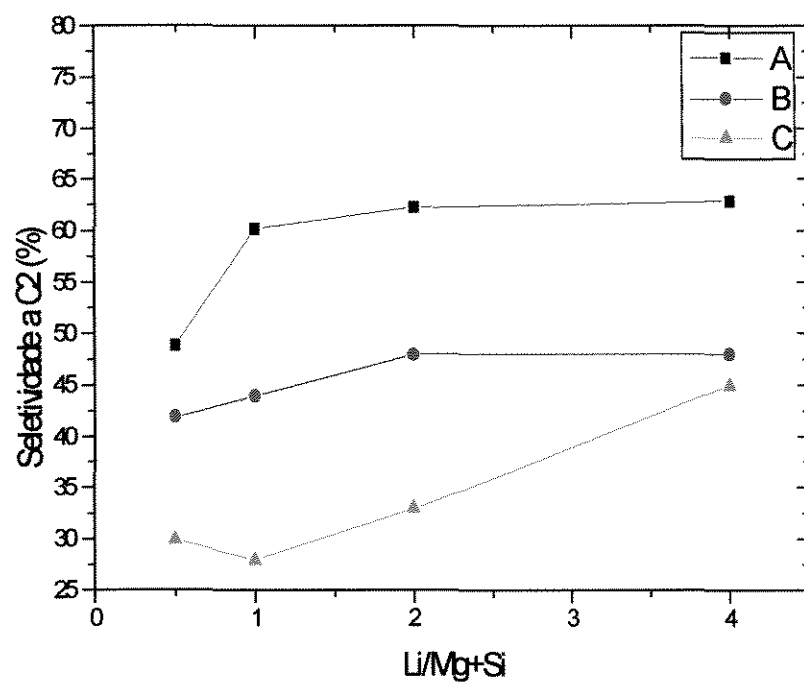


Figura 28 - Variação da seletividade a C₂ nos diferentes catalisadores testados sobre os precursores A (Mg:Si = 1:0), B (Mg:Si = 4:1) e C(Mg:Si = 1:1)

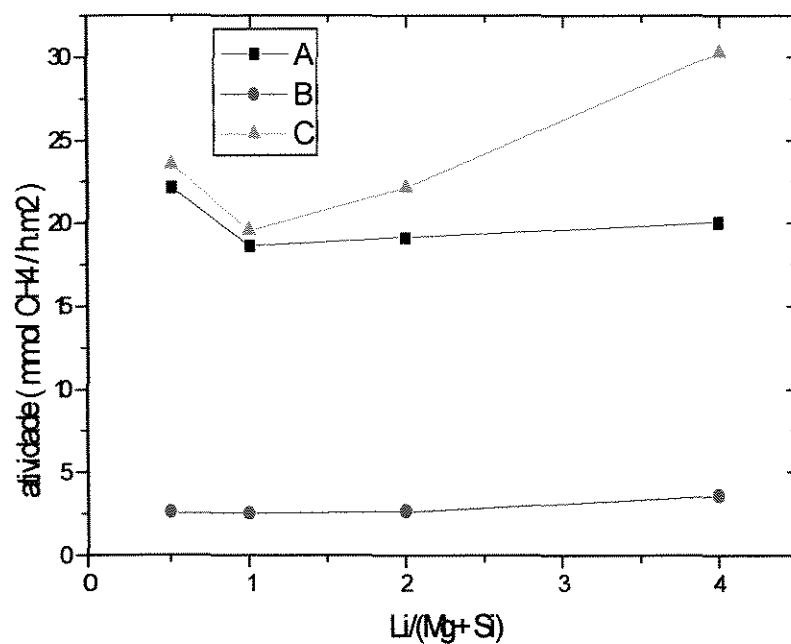


Figura 29 - Atividade Catalítica dos sólidos com diferentes teores de lítio sobre os precursores A (Mg:Si = 1:0), B (Mg:Si = 4:1) e C (Mg:Si = 1:1)

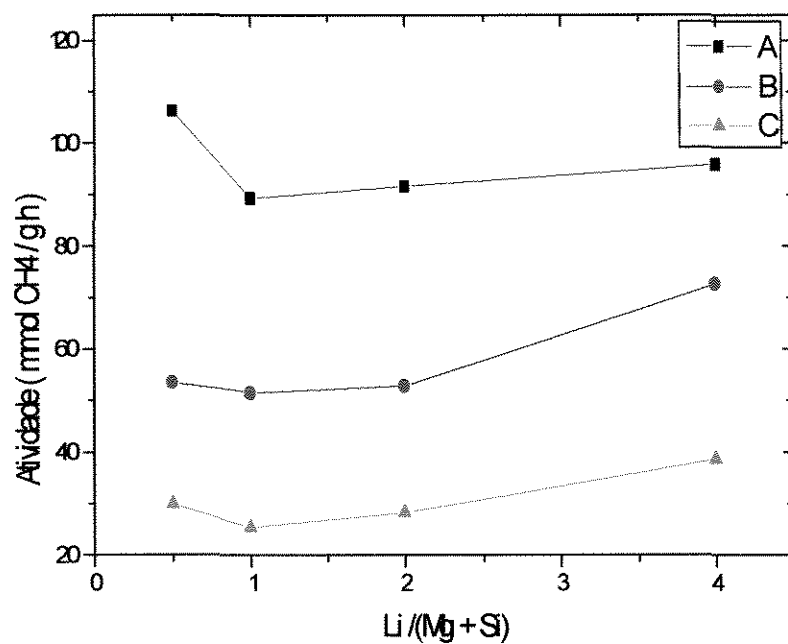


Figura 30 - Atividade catalítica ($\text{mmol CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas nos precursores A(Mg:Si = 1:0), B(Mg:Si = 4:1) e C(Mg:Si = 1:1)

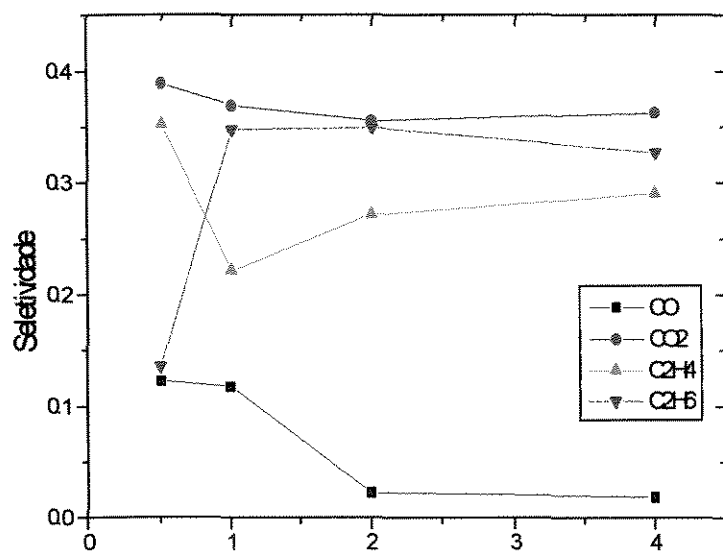


Figura 31 - Seletividade aos compostos formados pela reação a partir do precursor A (Mg:Si = 1:0) com diferentes teores de lítio

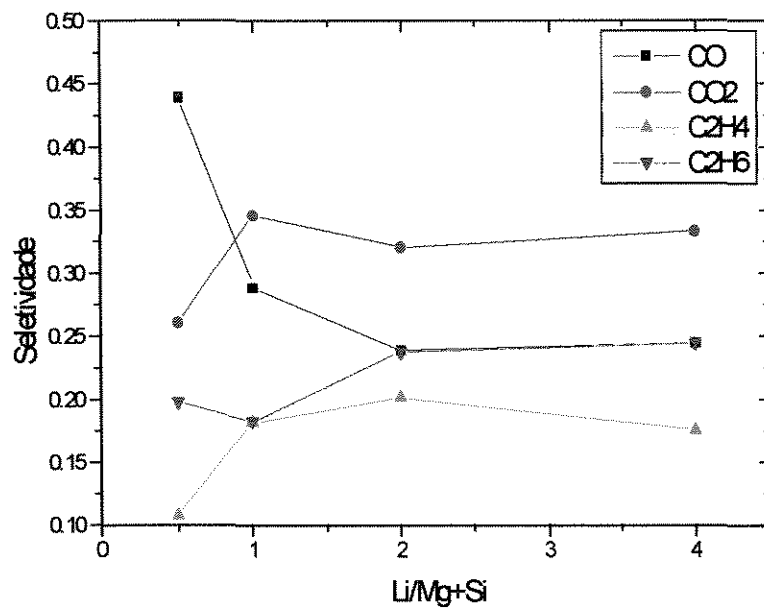


Figura 32 - Seletividade aos compostos formados pela reação a partir do precursor B (Mg:Si = 4:1) com diferentes teores de lítio

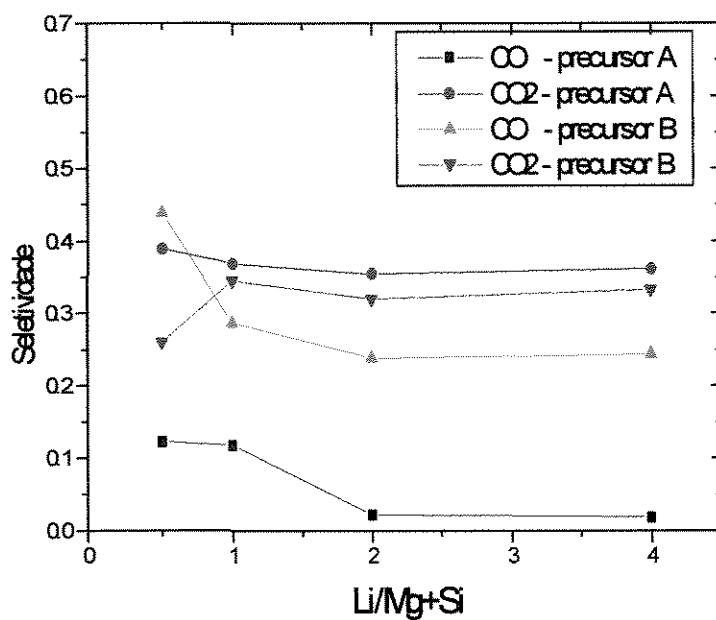


Figura 33 - Seletividade aos produtos CO e CO₂ obtidos na reação pelos catalisadores com diferentes teores de lítio suportados nos precursores A (Mg:Si = 1:0) e B(Mg:Si = 4:1)

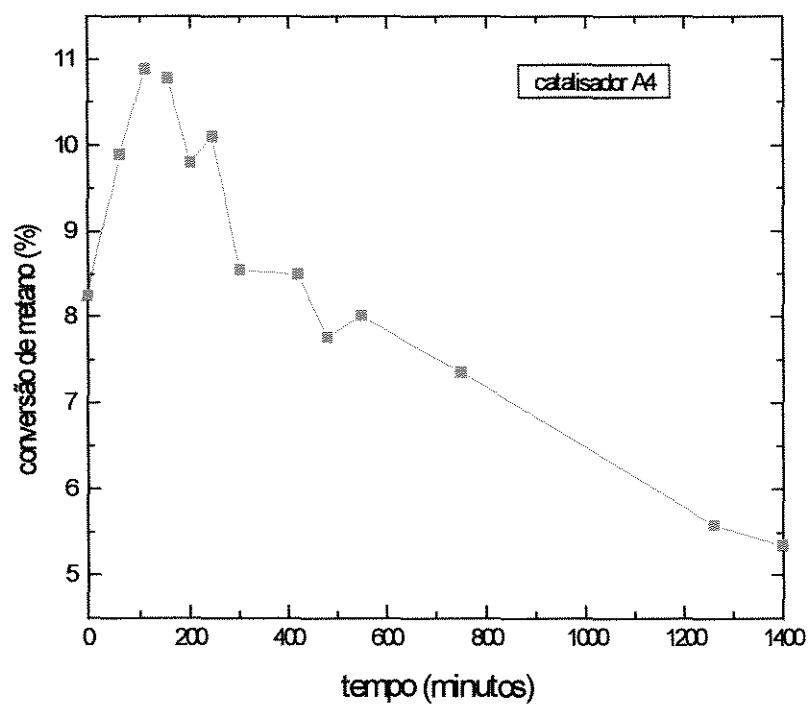


Figura 34 - Variação da conversão do catalisador A4 com o tempo

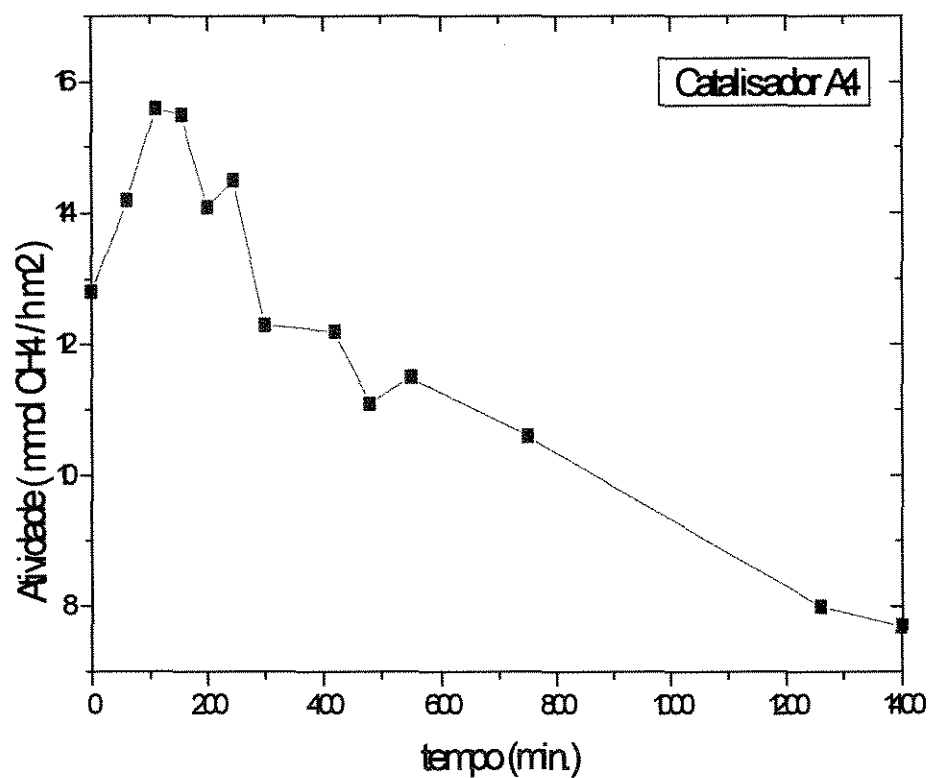


Figura 35 - Variação da atividade do catalisador A4 com o tempo

5 - Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Ao final deste trabalho, chegou-se a algumas conclusões:

O método de preparação dos óxidos mistos precursores por co-precipitação promoveu a formação de silicato de magnésio, MgSiO_3 . No entanto, este composto no precursor promoveu uma diminuição na conversão de metano e na seletividade a C_2 na reação de acoplamento oxidativo de metano. Por outro lado, os catalisadores com maior quantidade de MgSiO_3 formado (com relação equimolar Mg:Si) foram os que apresentaram maior atividade areal.

Quanto maior a basicidade do precursor, maior a relação MgO/SiO_2 no óxido precursor, maior é a seletividade aos hidrocarbonetos C_2 (C_2H_6 e C_2H_4).

Na medida de conversão e atividade específica da reação, a variável relação de sítios básicos/sítios ácidos, relacionado através de Mg:Si , afeta mais a reação do que a variável teor de lítio no catalisador.

Sílica e lítio apresentaram um efeito compensador nos catalisadores. Catalisadores com maior quantidade de lítio apresentaram uma maior conversão de metano e seletividade a C_2 para um mesmo precursor, compensando menores valores de conversão de CH_4 e seletividade a C_2 quando se aumentou o teor de SiO_2 no precursor $MgO-SiO_2$.

Acima de uma relação de sítios superficiais $Li/(Mg+Si) = 2$, a conversão de metano e a seletividade aos produtos é pouco afetada pelo aumento do teor de lítio, mostrando haver um efeito de aglomeração de lítio a partir deste valor.

A transformação de $Mg(OH)_2$ em MgO a 670K não é total, no entanto, é reversível a temperatura ambiente por adição de água.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Em termos de instalação experimental, fica como sugestão a instalação de um medidor e controlador de fluxo para as linhas de oxigênio e de metano, permitindo uma maior precisão nas medidas de vazão e da relação CH_4/O_2 .

Com base dos valores obtidos de conversão para os catalisadores, propõe-se estudar em maiores detalhes catalisadores suportados em precursores com relação Si:Mg entre 0:1 e 1:1.

Propõe-se estudar também em maiores detalhes o efeito dos compostos formados $MgSiO_3$ e Li_2O_3Si , podendo-se até alterar o método de preparo do óxido misto e verificar se os resultados são compatíveis com os resultados aqui obtidos.

Realizar análises químicas de forma a confirmar e se possível quantificar a perda de lítio durante a reação.

Realizar testes complementares para verificação do efeito da diminuição da sinterização com a presença de SiO_2 no catalisador.

Realizar medida das áreas BET e volume de poros dos sólidos avaliados com baixa área superficial com Kriptônio, de forma a se obter maior precisão nos valores observados.

Em um outro trabalho, pode-se desenvolver em cima do equipamento montado, a variação das propriedades do sistema, que neste caso não foram avaliadas, como temperatura da reação, tempo espacial e relação de gases $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$.

APÊNDICE

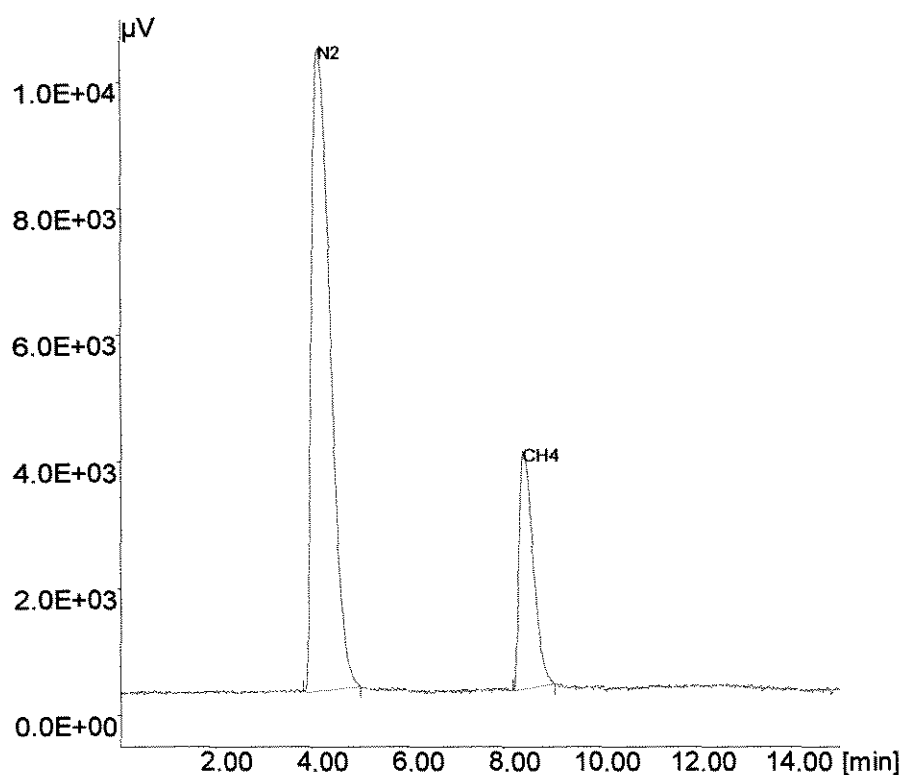


Figura A1 - Cromatograma típico de alimentação

File name : BO___198.CH1 User : EMERSON Curr. Date : 12-Sep-97 11:24:4

Acqu. Date : 24-May-97 10:57:44

Info :

CATALISADOR: BO,5

Q N2= 61,5 ml/min

Q CH4=24,9 ml/min

QO2= 5,0 ml/min

temperatura de reação: AMBIENTE

T vaporizador = 100 C

T coluna (inicio) = 101

T coluna apos 6 minutos= 192 C

Tdetector = 245 C

Control Method :

#	Name	Rt	Area	Quantity
1	N2	4.15	276544.500	24.613 umol
2	CH4	8.42	76264.000	8.982 umol

Total Area of Peak = 352808.50

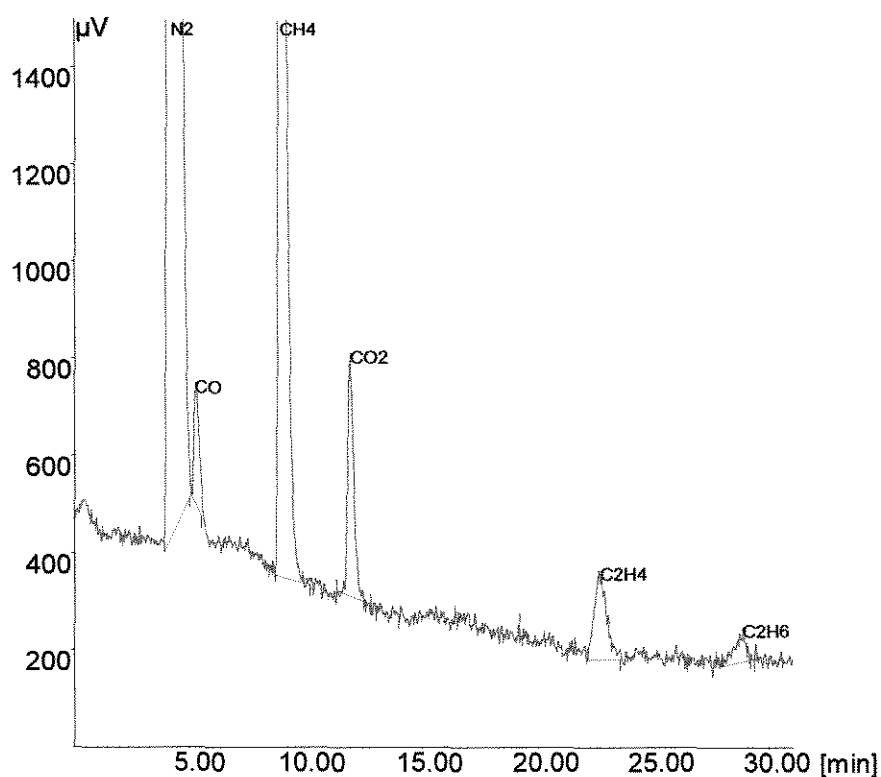


Figura A2 - Cromatograma típico com os produtos

File name : A0___184.CH1 User : EMERSON Curr. Date : 12-Sep-97 11:30:36

Acqu. Date : 21-May-97 17:08:00

Info :

CATALISADOR: A0,5

Q N2= 41,7 ml/min

Q CH4= 18,7 ml/min

QO2=4,0 ml/min

temperatura de reação: 800 C

tempo reacao: 60 min

T vaporizador = 105 C

T coluna(inicio) = 101 C

T coluna após 6 minutos = 191 C

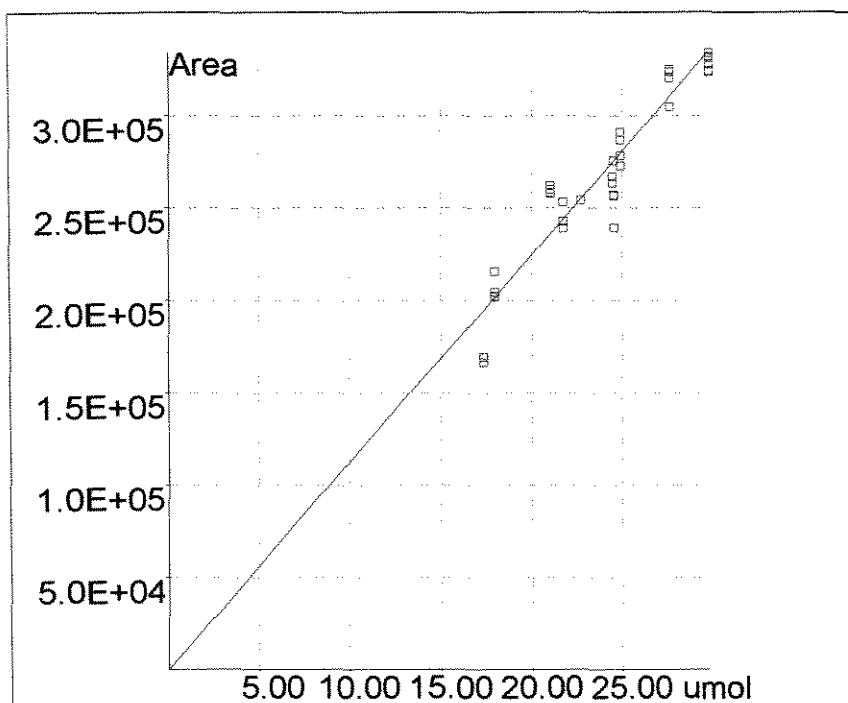
Tdet. = 245 C

Control Method :

#	Name	Rt	Area	Quantity
1	N2	4.22	295874.000	26.333 umol
2	CO	5.27	3330.000	0.324 umol
3	CH4	8.97	59530.000	7.011 umol
4	CO2	11.92	7589.000	0.625 umol
5	C2H4	22.65	5836.000	0.571 umol
6	C2H6	28.87	1323.000	0.124 umol

Total Area of Peak = 373482.00

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO N2



Calibration Report 12-Sep-97 11:11:46

Component :N2 User : EMERSON

Model : Y = AX Nb of Points : 40

A = 11235.8596

B = 0.0000

Correlation = 0.9502

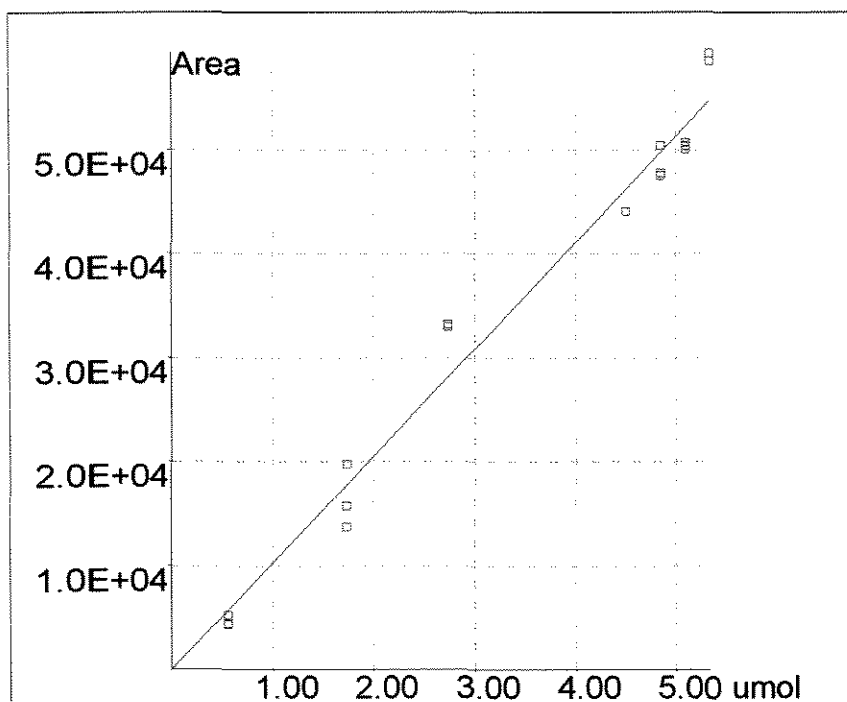
Standard Error Vy = 2247.7630

Conc(umol)	Area	%Error		Run name	Date/Time
17.2910	169332.0000	-12.841	*	CALIB176.CH1	22-May-97 14:27:20
17.2910	166412.0000	-14.344	*	CALIB177.CH1	22-May-97 16:11:10
17.9200	204219.0000	1.427		CH4N2217.CH1	27-May-97 16:19:26
17.9200	215860.0000	7.208		CH4N2218.CH1	27-May-97 16:19:56
17.9200	202380.0000	0.513		CH4N2220.CH1	27-May-97 16:27:08
17.9200	201773.0000	0.212		CH4N2221.CH1	27-May-97 17:31:28
17.9200	204239.0000	1.437		CH4N2222.CH1	27-May-97 17:31:58
21.0000	258217.0000	9.436	*	1____091.CH1	22-May-97 14:25:36
21.0000	258512.0000	9.561	*	1____092.CH1	22-May-97 16:08:44
21.0000	260281.0000	10.311	*	1____093.CH1	22-May-97 16:09:16
21.0000	262125.0000	11.092	*	1____094.CH1	22-May-97 16:09:42
21.7000	239032.0000	-1.963		1____087.CH1	23-May-97 15:23:42
21.7000	242995.5000	-0.337		1____088.CH1	23-May-97 15:24:28
21.7000	253352.0000	3.910		1____089.CH1	23-May-97 15:25:00
22.7080	254312.5000	-0.326		1____080.CH1	22-May-97 16:07:58
24.4590	267062.0000	-2.822		MISN2229.CH1	28-May-97 14:44:24
24.4590	263711.5000	-4.041		MISN2231.CH1	28-May-97 14:45:16
24.5240	257511.0000	-6.546		1____074.CH1	22-May-97 14:38:12
24.5240	275677.0000	0.047		1____075.CH1	22-May-97 16:05:14
24.5240	256896.0000	-6.769		1____076.CH1	22-May-97 16:05:42
24.5240	239450.0000	-13.101	*	1____078.CH1	22-May-97 16:06:44
24.9000	273100.5000	872.385		CH4N2212.CH1	27-May-97 16:12:40

24.9000	278455.0000	-0.471	CH4N2213.CH1	27-May-97	16:13:24
24.9000	287412.0000	2.730	CH4N2214.CH1	27-May-97	16:13:52
24.9000	291583.5000	4.221	CH4N2215.CH1	27-May-97	16:14:16
24.9000	291583.5000	4.221	CH4N2215.CH1	27-May-97	17:35:04
24.9030	273100.5000	-2.397	CH4N2212.CH1	29-May-97	12:27:24
24.9030	278455.0000	-0.483	CH4N2213.CH1	29-May-97	12:28:00
24.9030	287412.0000	2.718	CH4N2214.CH1	29-May-97	12:28:34
24.9030	291583.5000	4.209	CH4N2215.CH1	29-May-97	12:29:04
27.6060	324007.0000	4.459	B1_____272.CH1	18-Jun-97	16:20:02
27.6060	320496.0000	3.327	N2MIS273.CH1	18-Jun-97	16:23:34
27.6060	325300.0000	4.876	N2MIS274.CH1	18-Jun-97	16:24:00
27.6060	305086.0000	-1.641	N2MIS275.CH1	18-Jun-97	16:24:38
29.8290	324455.5000	-3.192	CH4N2223.CH1	28-May-97	9:50:24
29.8290	323531.0000	-3.468	CH4N2224.CH1	28-May-97	9:50:50
29.8290	328256.0000	-2.058	CH4N2225.CH1	28-May-97	9:51:12
29.8290	332008.0000	-0.939	CH4N2227.CH1	28-May-97	10:59:06
29.8290	334099.0000	-0.315	CH4N2228.CH1	28-May-97	10:59:30
29.8290	331493.0000	-1.092	CH4N2226.CH1	28-May-97	11:01:24

Mean %Error = 4.186

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CO



Calibration Report 12-Sep-97 11:02:36

Component :CO User : EMERSON

Model : Y = AX Nb of Points : 19

A = 10265.6867

B = 0.0000

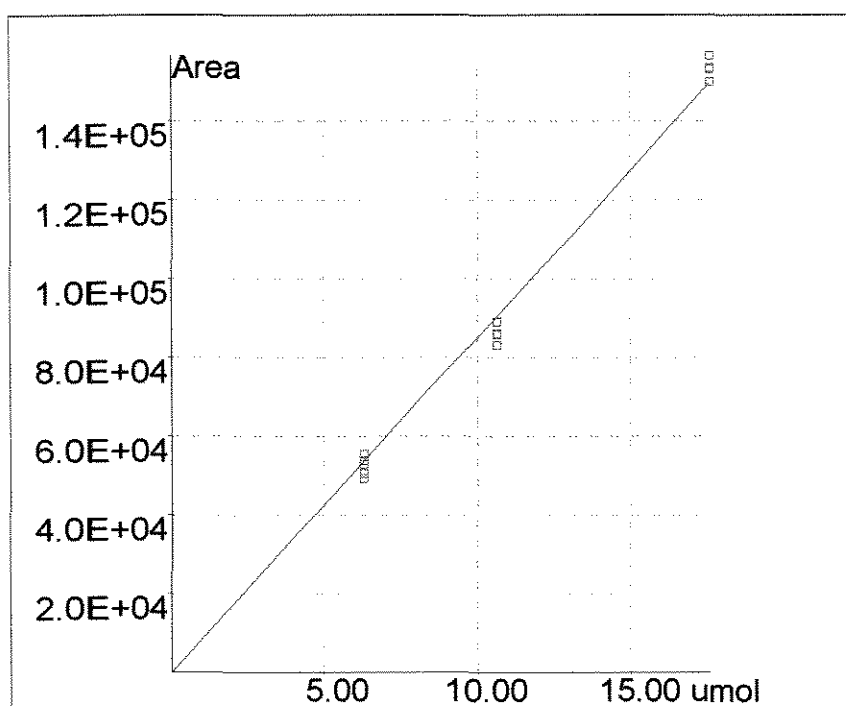
Correlation = 0.9892

Standard Error Vy = 672.1855

Conc(umol)	Area	%Error	Run name	Date/Time
0.5578	4344.0000	-24.138	* 1_075.CH1	22-May-97 16:05:14
0.5578	5223.5000	-8.779	1_076.CH1	22-May-97 16:05:44
0.5578	4435.5000	-22.540	* 1_078.CH1	22-May-97 16:06:46
1.7341	19755.0000	10.972	MISN2229.CH1	28-May-97 14:44:26
1.7341	13713.0000	-22.968	* MISN2230.CH1	28-May-97 14:44:56
1.7341	19774.5000	11.082	MISN2231.CH1	28-May-97 14:45:18
1.7341	15743.0000	-11.565	MISN2232.CH1	28-May-97 14:45:46
2.7402	33265.0000	18.254	CALIB176.CH1	22-May-97 14:27:22
2.7402	33011.0000	17.351	CALIB177.CH1	22-May-97 16:11:10
4.4981	44104.5000	-4.486	1_080.CH1	22-May-97 16:07:58
4.8500	47507.5000	-4.582	1_087.CH1	23-May-97 15:23:44
4.8500	47807.0000	-3.980	1_088.CH1	23-May-97 15:24:30
4.8500	50435.5000	1.299	1_089.CH1	23-May-97 15:25:00
5.0959	50081.0000	-4.266	1_091.CH1	22-May-97 14:25:36
5.0959	50446.0000	-3.569	1_092.CH1	22-May-97 16:08:44
5.0959	50724.0000	-3.037	1_093.CH1	22-May-97 16:09:16
5.0959	50293.0000	-3.861	1_094.CH1	22-May-97 16:09:44
5.3339	59293.0000	8.286	MIST_234.CH1	28-May-97 17:11:10
5.3339	58526.5000	6.886	MIST_236.CH1	28-May-97 17:11:56

Mean %Error = 10.100

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CH4



Calibration Report 12-Sep-97 11:06:58

Component :CH4 User : EMERSON

Model : Y = AX Nb of Points : 14

A = 8490.6179

B = 0.0000

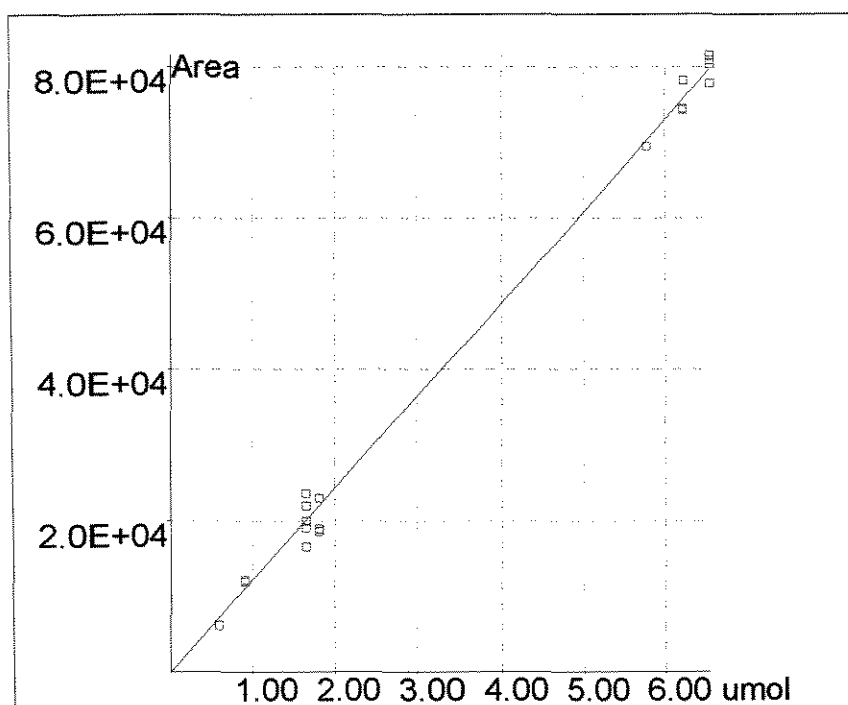
Correlation = 0.9972

Standard Error Vy = 1103.9953

Conc(umol)	Area	%Error	Run name	Date/Time
6.3366	55428.0000	3.023	CH4N2223.CH1	28-May-97 9:50:24
6.3366	50576.0000	-5.995	CH4N2224.CH1	28-May-97 9:50:52
6.3366	53754.0000	-0.089	CH4N2225.CH1	28-May-97 9:51:12
6.3366	52777.5000	-1.904	CH4N2227.CH1	28-May-97 10:59:06
6.3366	49175.0000	-8.599	* CH4N2228.CH1	28-May-97 10:59:32
6.3366	52894.0000	-1.687	CH4N2226.CH1	28-May-97 11:01:24
10.6560	83081.0000	-8.173	* CH4N2212.CH1	29-May-97 12:27:24
10.6560	85763.0000	-5.209	CH4N2213.CH1	29-May-97 12:28:00
10.6560	85923.5000	-5.032	CH4N2214.CH1	29-May-97 12:28:34
10.6560	89056.0000	-1.570	CH4N2215.CH1	29-May-97 12:29:02
17.6390	153102.0000	2.227	CH4N2217.CH1	27-May-97 16:19:26
17.6390	156512.5000	4.505	CH4N2220.CH1	27-May-97 16:27:08
17.6390	153419.0000	2.439	CH4N2221.CH1	27-May-97 17:31:28
17.6390	149901.0000	0.090	CH4N2222.CH1	27-May-97 17:31:58

Mean %Error = 3.610

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CO2



Calibration Report 12-Sep-97 10:55:42

Component :CO2 User : EMERSON

Model : Y = AX Nb of Points : 19

A = 12148.2504

B = 0.0000

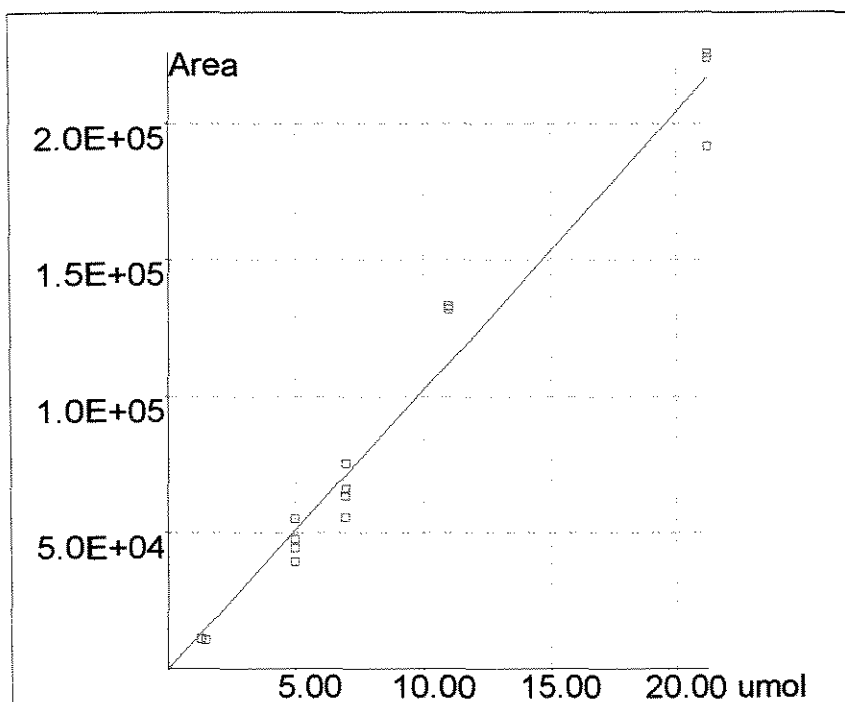
Correlation = 0.9978

Standard Error Vy = 477.9488

Conc (umol)	Area	%Error	Run name	Date/Time
0.5896	6187.0000	-13.622	MISN2231.CH1	28-May-97 14:45:20
0.9134	11923.5000	7.457	CALIB176.CH1	22-May-97 14:27:22
0.9134	12206.0000	10.003	CALIB177.CH1	22-May-97 16:11:10
1.6553	19028.0000	-5.376	1____074.CH1	22-May-97 14:38:14
1.6553	19952.0000	-0.781	1____075.CH1	22-May-97 16:05:16
1.6553	23591.5000	17.318	* 1____076.CH1	22-May-97 16:05:44
1.6553	16569.0000	-17.604	* 1____077.CH1	22-May-97 16:06:16
1.6553	22001.0000	9.409	1____078.CH1	22-May-97 16:06:46
1.8135	23002.0000	4.408	MIST_233.CH1	28-May-97 17:10:42
1.8135	18587.0000	-15.632	* MIST_234.CH1	28-May-97 17:11:12
1.8135	18929.0000	-14.080	* MIST_236.CH1	28-May-97 17:11:58
5.7832	69451.0000	-1.145	1____080.CH1	22-May-97 16:07:58
6.2300	74457.0000	-1.621	1____087.CH1	23-May-97 15:23:44
6.2300	74312.0000	-1.812	1____088.CH1	23-May-97 15:24:30
6.2300	78218.0000	3.349	1____089.CH1	23-May-97 15:25:02
6.5519	80275.0000	0.855	1____091.CH1	22-May-97 14:25:36
6.5519	81488.0000	2.379	1____092.CH1	22-May-97 16:08:46
6.5519	77780.0000	-2.279	1____093.CH1	22-May-97 16:09:16
6.5519	80814.5000	1.533	1____094.CH1	22-May-97 16:09:44

Mean %Error = 6.877

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO C2H4



Calibration Report 12-Sep-97 10:52:48

Component : C2H4 User : EMERSON

Model : $Y = AX$ Nb of Points : 15

A = 10226.0789

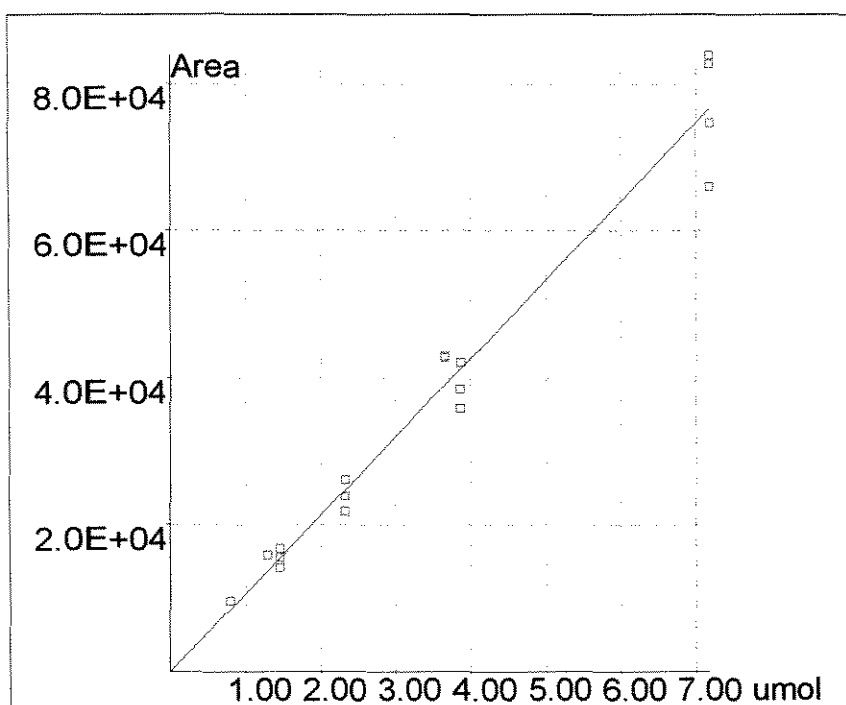
B = 0.0000

Correlation = 0.9854

Standard Error Vy = 3323.7291

Conc(umol)	Area	%Error	Run name	Date/Time
1.2852	11233.5000	-14.526	1____080.CH1	22-May-97 16:08:00
1.4560	10836.0000	-27.222	1____093.CH1	22-May-97 16:09:18
4.9660	39466.0000	-22.285	1____074.CH1	22-May-97 14:38:14
4.9660	44224.0000	-12.915	1____075.CH1	22-May-97 16:05:16
4.9660	55017.5000	8.339	1____076.CH1	22-May-97 16:05:44
4.9660	47515.0000	-6.435	1____078.CH1	22-May-97 16:06:46
6.9365	66192.0000	-6.684	MISN2229.CH1	28-May-97 14:44:26
6.9365	55494.5000	-21.765	MISN2230.CH1	28-May-97 14:44:56
6.9365	75577.0000	6.547	MISN2231.CH1	28-May-97 14:45:18
6.9365	63655.0000	-10.261	MISN2232.CH1	28-May-97 14:45:46
10.9610	131999.5000	17.764	CALIB176.CH1	22-May-97 14:27:22
10.9610	133122.0000	18.766	CALIB177.CH1	22-May-97 16:11:12
21.2289	224324.0000	3.333	MIST_234.CH1	28-May-97 17:11:12
21.2289	191750.0000	-11.672	MIST_235.CH1	28-May-97 17:11:36
21.2289	225853.5000	4.038	MIST_236.CH1	28-May-97 17:11:58

Mean %Error = 12.837

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO C₂H₆

Calibration Report 12-Sep-97 10:43:16

Component :C₂H₆ User : EMERSON

Model : Y = AX Nb of Points : 17

A = 10677.9948

B = 0.0000

Correlation = 0.9847

Standard Error Vy = 1072.7907

Conc(umol)	Area	%Error	Run name	Date/Time
0.7953	9703.0000	14.261	N2MIS273.CH1	18-Jun-97 16:23:36
1.2852	15942.0000	16.167	1____080.CH1	22-May-97 16:08:00
1.4560	16804.0000	8.084	1____091.CH1	22-May-97 14:25:38
1.4560	15576.5000	0.189	1____092.CH1	22-May-97 16:08:46
1.4560	14167.5000	-8.874	1____093.CH1	22-May-97 16:09:18
2.3284	26099.0000	4.973	MISN2229.CH1	28-May-97 14:44:24
2.3284	23942.5000	-3.701	MISN2231.CH1	28-May-97 14:45:16
2.3284	21836.0000	-12.173	MISN2232.CH1	28-May-97 14:45:46
3.6536	42782.5000	9.662	CALIB176.CH1	22-May-97 14:27:24
3.6536	42930.5000	10.041	CALIB177.CH1	22-May-97 16:11:12
3.8625	38491.0000	-6.674	1____074.CH1	22-May-97 14:38:16
3.8625	42049.0000	1.952	1____076.CH1	22-May-97 16:05:46
3.8625	35854.5000	-13.067	1____078.CH1	22-May-97 16:06:48
7.1830	83888.0000	9.372	MIST_233.CH1	28-May-97 17:10:42
7.1830	82681.0000	7.798	MIST_234.CH1	28-May-97 17:11:12
7.1830	65989.0000	-13.965	MIST_235.CH1	28-May-97 17:11:36
7.1830	74644.0000	-2.681	MIST_236.CH1	28-May-97 17:12:00

Mean %Error = 8.449

Tabela 1A - Ângulos 2θ e intensidades relativas dos principais planos de difração de raios-X para os materiais estudados, segundo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)

Li_2CO_3	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgSiO_3
31,8/X	42,8/X	37,9/X	34,9/X
21,9/9	62,3/5	18,5/5	31,7/7
30,6/8	78,3/2	58,7/3	36,8/6
37,0/4	37,0/1	62,3/1	35,2/5
34,1/3	74,7/1	68,4/1	60,4/5
29,5/3		72,0/1	31,4/4
36,0/2		32,9/1	60,0/4
48,7/2			38,4/3
59,7/1			

O sólido Li_2CO_3 apresenta uma estrutura monoclinica e os três principais planos de difração são $[0,0,2]$, $[-1,1,0]$ e $[-2,0,2]$, respectivamente.

Óxido de magnésio apresenta uma estrutura cúbica, com parâmetro de rede $a_0=4,213 \cdot 10^{-10}\text{m}$. O principal plano de difração é $[2,0,0]$. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresenta uma estrutura hexagonal com $a=3,1442 \cdot 10^{-10}\text{m}$ e $c=4,777 \cdot 10^{-10}\text{m}$. O principal plano de difração é o $[1,0,1]$.

MgSiO_3 apresenta uma estrutura tetragonal com os seguintes parâmetros de rede: $a=11,491 \cdot 10^{-10}\text{m}$ e $c=11,406 \cdot 10^{-10}\text{m}$.

Referências Bibliográficas

- Anderson, J. R. Structure of Metallic Catalysts, Londres, 1975
- Asami, K., Hashimoto, S., Shikada, T. et al.- Selective Oxidative Coupling of methane Over Supported Lead Oxide Catalyst Chemistry Letters, n. 7, p. 1233-1236, 1986
- Borve, K. J., Patterson, L.G.M.- Hydrogen Abstraction From Methane on MgO(001) Surface Journal of Physical Chemistry v. 95, n. 19, p. 7401-7405, 1991
- BORWIN[®], Borwin: The Intuitive Chromatography Software, Release 1.21, JMBS Developpement, France, 1994
- Boudart, M. Kinetics of Chemical Process - Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1968
- Bychkov, V. Y., Sinev, M., Korchak, V. L. et al.- Patterns of Reduction-Reoxidation of Catalysis for Oxidative Condensation of Methane - Kinetics and Catalysis, v. 31, n. 5-2, p. 989-994, 1989
- Chellappa, A.S. and Viswanath, D.S. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, p. 1933-1940, 1995
- Crabtree, R. H.- Aspects of Methane Chemistry. Chemical Reviews, v. 95, n. 4, p.987-1007, 1995

- Dissanayake, D., Lunsford, J. H., Rosynek, M. P.- Site Differentiation in Homolytic vs. Heterolytic Activation of Methane Over Ba/MgO Catalysts Journal of Catalysis, v. 146, p. 613-615, 1994
- Driscoll, D. J., Lunsford, J. H., - Gas-Phase radical formation during the reactions of Methane, Ethane, Ethylene and Propylene Over Selected Oxide Catalysts Journal of Physics. Chemistry v. 89, n. 21, p. 4415-4418, 1985
- Fang, T., Yeh, C. T. - Interactions of Methane with ThO₂/SiO₂ Surface at 1073K Journal Catalysis, v.69, n.1, p. 227-229, 1981
- Fogler, H. S. - Elements of Chemical Reaction Engineering - Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, ed. 2, 1992
- Galuszka, J. - Carbon Dioxide Chemistry During Oxidative Coupling of Methane on a Li/MgO catalyst, Catalysis Today, v. 21, p. 321-331, 1994
- Girgis, B. S., Youssef, A. M., Alaya, M. N. - Studies on the Mixed Oxide Catalyst MgO-SiO₂. - Texture Variations in Relation to Composition and Thermal Treatment, Bulletin de la Société Chimique de France, n. 11-12, p. 1722-1726, 1976
- Hinsen, W., Bytyn, W., Baers, M., Proceeding 8th International Congress on Catalysis, Berlin, n. 3, p. 581, 1984
- In, Y. Acta Physicochimica Sinica. n. 6, p. 845, 1990
- Ito, T., Wang, J. X., Lin, C.H., Lunsford, J. H.- Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst, J. Am. Chem. Soc., n. 107, p. 5062-5068, 1985
- JANAF Thermochemical Tables - PB 168, 370-2, Inst. for Appl. Technol., Michigan, 1967
- Keulks, G.W. and Yu, M.- The Oxidative Coupling of Methane. Reac. Kinetc. Catal, v. 35, n.1-2, p.361-368, 1987

- Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, v. 12, 3^o edição, 1980
- Korf, S. J., Roos, J. A., De Bruijn, N. A., Ommen, J. G. et al.- Lithium Chemistry of Lithium doped Magnesium Oxide Catalysis Used in the Oxidative Coupling of Methane Applied Catalysis, v. 58, n. 1, p. 131-146, 1990
- Krylov, O. V. - Catalytic Reactions of Partial Methane Oxidative Catalysis Today v. 18, n. 3, 1993
- Lin, C. H., Campbell, K. D., Wang, J. X., et al. J. Phys. Chem. n. 90, p. 3890, 1986
- Lunsford, J. H., Ito, T. - Nature, n. 314, p. 721, 1985
- Lunsford, J. H., Sisneros, M. D., Hinsien, P. G., et al. Disc. Faraday Society, n. 87, p. 13, 1989
- Machida, K. I., Enyo, M. Journal Chem. Soc. Chem. Comm., n. 21, p. 1639, 1987
- Margolis, L. Y., Nersesyan, L. A. Nalbandyan, A. B., Proceedings All- Union Conference on Catalysis, Moscow, preprint 75, 1974
- Martin, G. A., Turler, P. Ducarme, V. et al - Benefical Effect of Silica Addition to Li/MgO catalysts Used for the Oxidative Coupling of Methane, Catalysis Today, v. 6, p. 373-380, 1990
- McCarty, J. G., McEven, A. B., Quinan, M. A. New Developments in Seletive Oxidation, Proceedings International Congress, Amsterdam, Elsevier, p. 393, 1990
- Otsuka, K., Nakajima, T.- Oxidative Coupling of Methane Over Samarium Oxides using N₂O as the oxidant Journal Chem. Soc. Faraday Trans., v. 83, n. 4, p. 1315-1321, 1987
- Otsuka, K., Uragami, Y., Hatano, M. - The Oxidative Coupling of Methane in the Presence and Absence of Catalyst - Catalysis Today - v.13, n. 2-3, p.291-300, 1992

- Perrichon, V., Durupt, M. C.- Thermal Stability of Alkali Metals deposited on Oxides Supports and Their Influence on the Surface Area on the Support Applied Catalysis v. 42, p. 217-227, 1988
- Ross, J. A., Korf, S. J., Veltman, L. J. et al. - Effect of Additives on Lithium Doped Magnesium Oxide Catalyst Used in the Oxidative Coupling of Methane Applied Catalysis, v. 56, p. 119-135, 1989
- Rynkowski, J., Kazmierczak, A., Prazmowska-Wilanowska, A., Paryjczak, T.- Influence of Calcination And Lithium Promotion on the Surface Properties of Oxide Supports, React. Kinet. Catal. Letters, v. 58, n. 1, p. 169-175, 1996
- Sidjabat, O. Trimm, D. L., Wainwright, M. S. - The Preparation and Properties of Magnesia Catalysts Supports, J. Chem. Tech. Biotechnol. v. 56, p. 241-245, 1993
- Sinev, M. Y., Korchak, V. N., Krylov, O. V.- Kinetics Peculiarities of Oxidative Condensation of Methane on Oxides Catalysts in a Heterogeneous-Homogeneous Process Kinetics and Catalysis, v. 28, n. 6-1, p. 1188-1193, 1987
- Sinev, M. Y., Korchak, V. N., Grigoryan, R. R., et al. - Homogeneous Factors in the Oxidative Condensation of Methane Kinetics and Catalysis, v. 28, n. 6-1, p. 954-958, 1988
- Sinev, M.Y. Filkova, D. G., Bychkov, V. Y., et al. - Basicity of Oxide Catalysts for Oxidative Condensation of Methane Kinetics and Catalysis, v. 32, n. 1-2, p. 137-141, 1991
- Swaan, H.M., Li, Y. -The Oxidative Coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane Over a Niobium-Promoted Lithium Oxide Catalyst Li/Sn/MgO, Catalysis Today, v. 16, n. 3-4, p. 537-546, 1993
- The Merck Index - Published by Merck Research Laboratories Division of Merck & Co. Inc. Whitehouse, Station, NJ, ed.12, 1996

Voskresenskaya, E. N., Roguleva, V. G., Anshits, A. G.- Oxidant Activation over Structural Defects of Oxide Catalysis in Oxidative Coupling of Methane, Catal. Rev. - Sci. Eng., v. 37, n.1, p.101-143, 1995

Wang, J. -X., Lunsford, J. H.- Characterization of $[Li^+O]$ Centers in Lithium-doped MgO Catalysis J. Phys. Chem., v. 90, n. 22, p. 5883-5887, 1986