

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Acoplamento Oxidativo de Metano sobre catalisadores
Li-Mn/MgO-SiO₂**

Fabiana Boschiero Legracie
Orientador: Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado

Campinas - SP - Brasil

1999

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

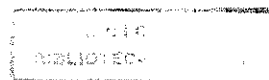
**Acoplamento Oxidativo de Metano sobre catalisadores
Li-Mn/MgO-SiO₂**

Fabiana Boschiero Legracie
Orientador: Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos pela obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Maio de 1999

7875566



UNIDADE	BC
N.º DE FOLHAS	100
CLASSIFICAÇÃO	L526a
V. Ex.	
TOMADO BC/	38165
PREÇO	229/99
0	☐
0	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/07/99
N.º CPD	

CM-00134267-1

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

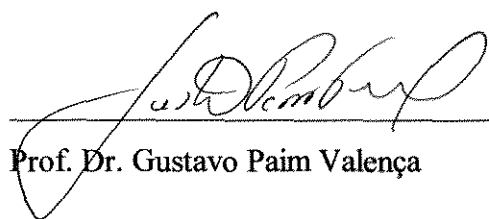
Legracie, Fabiana Boschiero

L526a Acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores
Li-Mn/MgO-SiO₂. / Fabiana Boschiero Legracie. --
Campinas, SP: [s.n.], 1999.

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

1. Catalisadores. 2. Metano-Oxidação. 3. Manganês
4. Lítio. I. Valença, Gustavo Paim. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

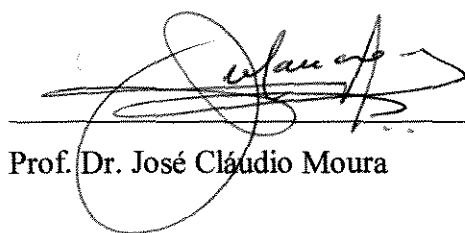
Dissertação de mestrado defendida e aprovada em 04 de Maio de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

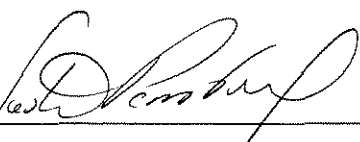


Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno



Prof. Dr. José Cláudio Moura

Esta versão corresponde a versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Fabiana Boschiero Legracie e aprovada pela Comissão Julgadora em 04/ 05/ 1999.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

RESUMO

A conversão de metano a produtos de maior valor ou mais facilmente transportáveis é um objetivo de interesse científico e prático. Dentre as alternativas para a conversão direta de metano grande atenção tem sido voltada para a reação de acoplamento oxidativo de metano. Assim, catalisadores de Li-Mn/MgO-SiO₂ foram preparados e testados na reação de acoplamento oxidativo de metano. Um planejamento experimental tipo estrela foi utilizado para estudar a influência da razão nominal de átomos de Mg:Si no suporte e os teores de lítio e manganês. Os precursores de óxidos mistos de magnésia e sílica foram preparados por coprecipitação nas razões nominais de Mg:Si iguais a 1:0, 4:1, 1:1, 1:4 e 0:1. A adição da fase ativa, Mn e Li, a esses precursores foi feita pelo método de impregnação incipiente e foi variada na faixa de 0,2 a 19,8% e 1 a 6% em peso de catalisador, respectivamente. Os sólidos preparados foram caracterizados por difração de raios-X e medida da área superficial BET. A reação foi efetuada a 1100, 1150 e 1200 K, à pressão ambiente em um reator de quartzo e com um fluxo de alimentação de 132 cm³ min⁻¹ com uma razão N₂:CH₄:O₂ em 5:5:1.

Os catalisadores se mostraram ativos, seletivos e estáveis, por um período maior que 24 h, para a reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM) nas condições de reação. A fase MgO (periclase) esteve presente nos catalisadores que apresentaram maior grau de conversão de metano, catalisadores com razão Mg:Si no suporte de 1:0 e 4:1, mostrando que esta fase é importante para a conversão de metano a C₂. Nos sólidos com razão Mg:Si de 1:1, 1:4 e 0:1 a fase SiO₂ (quartzo sintético) está presente e relacionada com uma baixa conversão de metano para a reação de OCM. O planejamento experimental tornou possível a construção de uma função quadrática que descreve o modelo para as respostas: conversão de metano e rendimento a C₂ e a otimização do processo, chegando a um catalisador ótimo contendo 4,3% de Li, 7,4% de Mn e suporte 4,3Mg:1Si. A fase Li₂SiO₅ se mostrou um fator importante e para o aumento da seletividade a C₂ e se formou apenas nos catalisadores com teores de Li iguais ou superiores a 3% em peso de catalisador de Li. A presença de Mn proporciona a estabilidade destes catalisadores nas condições da reação.

Abstract

Oxidative coupling of methane is an alternative route for the conversion of methane to hydrocarbons of higher molecular mass and higher boiling points. This reaction has received considerable scientific and industrial attention over the past 20 years. In this work 17 samples of Li-Mn/MgO-SiO₂ were prepared and tested in the oxidative coupling of methane. The solids were prepared changing three different variables in a 2³ star factorial design to study the influence of the nominal Mg:Si atom ratio in the supports and of the amount of Li and Mn on the surface of the supports. The mixed oxides of magnesia and silica were prepared by precipitation from aqueous solutions containing Mg(NO₃)₂·6H₂O and amorphous SiO₂ at nominal ratios of Mg:Si equal to 1:0, 1:4, 1:1, 4:1 and 0:1.

The active phases, Mn and Li, were added to the supports by the incipient wetness method. The percentages of Mn and Li added to the mixed oxides varied from 0.2 to 19.8 w/w% and from 0 to 6 w/w%, respectively. The solids were characterized by X-ray diffraction and by BET surface area. The reaction was studied in a quartz reactor at 1100, 1150 and 1200 K, at atmospheric pressure. The gas phase flowrate was 2.2 cm³ s⁻¹ with a volumetric N₂:CH₄:O₂ ratio of 5:5:1. The activity and selectivity of the catalysts did not vary after 24 h on stream under the reaction conditions of oxidative coupling of methane. The highest methane conversion occurred for catalysts supported on pure MgO and on mixed oxides with a Mg:Si ratio of 4:1, suggesting that MgO is an important phase for the conversion of methane. On solids with Mg:Si ratios of 1:1, 1:4 and 0:1, the SiO₂ phase (synthetic quartz) is observed and the methane conversion in the oxidative coupling reaction for catalysts supported on these oxides is small. The Li₂SiO₅ phase was present on all catalysts that had the highest selectivity for C₂ hydrocarbons. Only catalysts with more than 3 w/w% Li had that phase. The presence of Mn provides stability to the catalysts during the methane oxidative coupling reaction.

Both the methane conversion and C₂ yield data were fit to a square function that describes the behavior of catalysts containing Li and Mn supported on MgO and SiO₂ mixed oxides in the oxidative coupling of methane. The model optimization resulted in a catalyst with 4.3w/w% Li and 7.4w/w% Mn supported on a 4.3:1 Mg:Si mixed oxide.

AGRADECIMENTOS

Agradeço , primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, a amizade, a paciência em ler e reler o trabalho e por tudo que me ensinou.

A toda a minha família pelo incentivo. Especialmente a minha mãe, Neusa por estar sempre presente, a avó Alzira pelas orações, as irmãs: Renata pela revisão ortográfica e Máisa pela ajuda na digitação e mais especialmente ainda ao meu irmão Renato por tornar possível os ensaios de 24h. Aproveito aqui me desculpar pelas noites mal dormidas no laboratório e outros tantos detalhes não agradáveis destas noites em claro, valeu!

Ao meu namorado, Alessandro por acreditar em mim, pelo apoio na elaboração das transparências e por ter feito de conta que é possível dormir ao som da impressora a noite toda.

Aos professores Drs. José Cláudio, José Maria e Rubens por aceitarem participar da banca do exame de qualificação e/ou da defesa de tese e pelas melhorias propostas. E ainda ao Prof. José Cláudio por permitir a utilização das instalações de seu laboratório de pesquisas e ao Prof. Cesar Costapinto Santana por ceder o cromatógrafo.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química e funcionários da UNICAMP.

A todos os amigos do laboratório pelo companheirismo, em especial para os futuros Drs. e Dras.: Emersom pela, praticamente, co-orientação, Jorge, Juan e Géssie pelo suporte na parte estatística e Regina por ter me apoiado sempre. Sentirei saudades , trabalhei bastante, mas também me diverti e aprendi muito com todos vocês.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 - A REAÇÃO DE ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO	10
2.1.1 - CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO	11
2.1.1.1 - <i>Natureza do Suporte</i>	11
2.1.1.2 - <i>Catalisadores contendo manganês</i>	12
2.1.1.3 - <i>Adição de metal alcalino</i>	13
2.1.1.4 - <i>Desativação do catalisador</i>	16
2.1.2 - MECANISMO DA REAÇÃO	18
2.1.2.1 - <i>O papel da superfície do reator</i>	21
2.2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	23
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 - DESCRIÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO	29
3.2 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	30
3.2.1 - PREPARAÇÃO DO SUPORTES	30
3.2.2 - ADIÇÃO DA FASE ATIVA	32
3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	34
3.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	34
3.3.2 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	35
3.4 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	35
3.5 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS	37
3.5.1 - ATIVAÇÃO DO CATALISADOR	37
3.5.2 - REAÇÃO DE ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO	38
3.5.3 - CROMATÓGRAFO	38
3.6 - METODOLOGIA DE CÁLCULO DAS RESPOSTAS	39
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	42
4.1.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	42
4.1.2 - MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL BET	48
4.2 - REAÇÃO DE ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO	50
4.2.1 - TESTES PRELIMINARES	50

4.2.2 - CONVERSÃO DE METANO.....	51
4.2.3 - SELETIVIDADE A C ₂	57
4.2.4 - ATIVIDADE AREAL	58
4.2.5 - RENDIMENTO A C ₂	60
4.2.6 - ENSAIOS DE DESATIVAÇÃO	64
4.2.7 - Otimização das respostas através da função desejabilidade.....	65

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES 67

5.1 - CONCLUSÕES.....	68
5.2 - SUGESTÕES	69

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 70

ANEXOS 76

ANEXO I.....	77
ANEXO II.....	78

Lista de Figuras

FIGURA 1 - Esquema da reação em fase gasosa da OCM.	22
FIGURA 2 - Um sistema pode ser considerado como uma função ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).	24
FIGURA 3 - Planejamento composto com pontos centrais com 3 fatores.	26
FIGURA 4 - Esquema da preparação dos suportes.	31
FIGURA 5 - Diagrama de blocos da metodologia de preparação dos suportes.	32
FIGURA 6 - Diagrama de blocos da metodologia de preparação dos catalisadores.	34
FIGURA 7 - Esquema da instalação experimental.	37
FIGURA 8 - Difratoograma de raios-X do catalisador 13 (3Li-10Mn/0Mg:1Si) antes da reação de OCM.	43
FIGURA 9 - Difratoograma de raios-X do catalisador 13 (3Li-10Mn/0Mg:1Si) após a reação de OCM.	44
FIGURA 10 - Difratoogramas de raios-X do catalisador 12 (3Li-10Mn/1Mg:0Si) após a reação de OCM e do MgO puro.	46
FIGURA 11 - Conversão de metano em função do teor de Mn e da Razão Mg:Si para um teor de Li de 3% em peso de catalisador.	55
FIGURA 12 - Conversão de metano em função do teor de Li e da Razão Mg:Si para um teor de Mn de 10% em peso de catalisador.	55
FIGURA 13 - Conversão de metano em função do teor de Mn e do teor de Li para a razão 1Mg:1Si.	56
FIGURA 14 - Valores experimentais [30] e calculados pela equação de conversão de metano em função do teor de lítio para diferentes suportes obtida neste trabalho.	56
FIGURA 15 - Representação esquemática das cadeias de Li_2SiO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. [34].	58
FIGURA 16 - Rendimento a C_2 em função da razão Mg:Si e do teor de Mn para o teor de Li em 3%.	63
FIGURA 17 - Rendimento a C_2 em função da razão Mg:Si e do teor de Li para o teor de Mn em 10%.	63
FIGURA 18 - Rendimento a C_2 em função do teor de Mn e do teor de Li para a razão 1Mg:1Si.	64
FIGURA 19 - Conversão de metano em função de tempo de reação para os catalisadores 7, 12, 13 e 16.	65
FIGURA 20 - Cromatograma típico da reação de OCM.	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores de entalpia e energia livre para as reações de OCM.....	10
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a reação de metano com oxigênio sobre 12,5% de permanganato de sódio em magnésio de 800 a 900 °C.	18
TABELA 3 - Livre caminho médio de alguns gases da reação a 770° C e 1 atm.....	22
Tabela 4 - Planejamento experimental tipo estrela com 3 pontos centrais.....	30
Tabela 5 - Capacidade de adsorção dos suportes.....	33
Tabela 6 - Curva de calibração dos componentes segundo a equação $Y = AX$, onde Y é a área do pico e X a concentração em mol do componente.....	39
Tabela 7 - Fases cristalinas identificadas nos difratogramas de raios-X para os catalisadores após a reação de OCM.....	47
Tabela 8 - Área superficial BET para os catalisadores antes e após a reação de acoplamento oxidativo de metano.	49
Tabela 9 - Resultados de conversão de metano, seletividade e produtos obtidos nos ensaios não catalíticos da reação de OCM.	51
Tabela 10 - Conversão de metano e Seletividade a C_2 dos catalisadores na reação de acoplamento oxidativo de metano.....	52
Tabela 11 - Coeficientes de regressão e desvios padrão associado para a regressão de conversão de metano....	54
Tabela 12 - Atividade areal dos catalisadores em ordem decrescente e suas respectivas fases cristalinas principais.....	60
Tabela 13 - Coeficientes de regressão e desvios padrão associado para a regressão de rendimento a C_2	62
Tabela 14 - Ângulos 2θ , intensidades relativas dos principais planos de difração de raios-X, principais planos de difração, estrutura e parâmetros de rede dos materiais estudados segundo JCPDS (Joint Committee of power Diffraction Standards).	78

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

Gás natural é a designação utilizada para a mistura de gases encontrados em acumulações subterrâneas, na qual predomina o metano (CH_4). Seu equivalente energético médio é de 9500 kcal/m^3 (1000 Btu/ft^3), e 1 bilhão de m^3 de gás natural equivalem, assim, a aproximadamente 890 mil toneladas de petróleo. Gás natural liquefeito (GNP) é o gás natural condensado a 112 K e a pressão atmosférica [1].

O gás natural é uma fonte energética pouco poluente, desde que a queima seja total. Em certas aplicações industriais, o gás natural chega a atuar como antipoluinte ativo, contribuindo para o tratamento ou a neutralização de efluentes gasosos, antes de sua entrada na atmosfera. Essas funções decorrem do seu baixo teor de enxofre, poeiras, óxidos de carbono e óxidos de nitrogênio [1].

Os reservatórios naturais de petróleo contêm quase sempre gás natural. A recíproca porém não é verdadeira, e têm aumentado consideravelmente as descobertas de campos de gás seco. Associado ou não ao petróleo, o gás natural se compõe de metano na proporção que oscila entre 70 e 95% do volume da mistura gasosa. Os demais componentes do gás natural (em particular o butano e o propano) costumam ser separados para a comercialização específica. Esta separação é imposta pelo fato do butano e propano se liquefazerem facilmente ao contato com a atmosfera e como tradicionalmente eles vinham sendo obtidos da indústria petrolífera, a partir do gás natural associado ao petróleo, generalizou-se para o butano e o propano a designação de gases liquefeitos de petróleo (GLP) [1].

O gás natural admite grande flexibilidade de aplicação, mas o seu transporte oferece certa rigidez. Exige a instalação de uma rede de gasodutos, estações compressoras, etc. Estes sistemas são caros mesmo em nível doméstico, e podem atingir custos colossais quando concebidos para o comércio internacional. A alternativa aos gasodutos é a cadeia de gás natural liquefeito (GNL): terminal de exportação com usina para a liquefação do gás; frota de metaneiros, isto é, navios criogênicos habilitados a manter o líquido sob pressão adequada e a temperatura de 112 K ; terminal de importação com usina de regaseificação. Embora menos rígida do que a rede de gasodutos, pois é mais fácil de desviar um metaneiro

de sua rota do que gás fluindo por tubos, a cadeia de GNL também vincula normalmente um exportador de gás a determinado importador [1].

Cálculos mostram que para uma distância superior a 6000-6500 km a cadeia de GNL é economicamente preferível à rede de gasodutos. De todo modo a opção é praticável quando se trata de comércio transoceânico. Dificuldades reais têm aparecido nas três etapas básicas da cadeia de GNL. A possibilidade de escapes do metano liquefeito e da sua ignição explosiva, ao libertar-se das pressões extremas em que é mantido nos dispositivos criogênicos, é real e já provocou acidentes penosos [1]. O metano forma uma mistura explosiva com o ar quando um volume de metano é misturado com dez volumes de ar ou dois volumes de oxigênio [2].

Uma outra alternativa seria converter o metano a produtos químicos de maior peso molecular ou a combustíveis, que podem ser mais facilmente transportados, mas com preços competitivos com produtos similares obtidos por outras fontes [3].

Rotas alternativas de conversão catalítica de metano tem recebido grandes incentivos nos últimos dez anos e pode ser sumarizadas em: rotas via gás de síntese, tais como síntese de Fisher-Tropsch, a rota de metanol e álcoois mistos ou a rota de metanol a gasolina e destilados; conversão direta, tais como oxidação parcial a metanol, acoplamento oxidativo, acoplamento redutivo, conversão eletrofílica, síntese de hidrocarboneto sobre zeólitas [3].

A grande vantagem da conversão direta de metano é eliminar o uso de gás de síntese como intermediário. Atualmente várias melhorias tem sido descritas para reduzir consideravelmente o custo da preparação do gás de síntese mas esta etapa ainda continua com um custo significativo. Se a reforma a vapor convencional for usada, as etapas de produção do gás de síntese consome 54% dos custos de equipamentos de processos de uma planta de metanol [3].

O problema da conversão direta de metano é a grande estabilidade da molécula de metano, que possui energia de ligação C-H de 439 kJ mol^{-1} e por isso resiste a muitos reagentes [4]. O acoplamento desidrogenativo de metano não é termodinamicamente favorável, mas a presença de um oxidante proporciona à reação uma energia livre que a torna favorável [5].

Dentre as alternativas de conversão direta de metano, grande atenção está voltada para a reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM) para produzir C_2 (hidrocarbonetos com dois átomos de carbono) e hidrocarbonetos maiores, como um processo potencialmente interessante para valorizar o gás natural.

Assim, este trabalho tem por objetivo preparar, caracterizar e verificar a eficiência de catalisadores de Li-Mn/Mg:Si na reação de acoplamento oxidativo de metano para a produção de etano e etileno. As variáveis de estudo consideradas foram as razões nominais de átomos de Mg:Si no suporte e os teores de manganês e lítio no catalisador.

Capítulo 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - A Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano

O grande interesse pela reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM) foi causado pela publicação de Keller-Bhasin [6], que mostraram a possibilidade da formação de hidrocarbonetos maiores a partir de metano quando em contato com certos catalisadores na faixa entre 700 e 800°C. Posteriormente muitos artigos apareceram na literatura sobre estudos da OCM, que se tornou uma área de pesquisa ativa e produtiva nos últimos anos.

O acoplamento oxidativo consiste nas reações da Tabela 1. A medida que a seletividade a C₂ fica mais baixa a entalpia de reação fica mais exotérmica. Se 20% do metano da primeira reação é convertido a CO₂, o calor de reação por mol de metano convertido é praticamente o dobro [3].

Tabela 1 - Valores de entalpia e energia livre para as reações de OCM.

Reações	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-139	-154
$\text{CH}_4 + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-87	-58
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-801	-800

Valores obtidos a 800 °C

O desafio de projetar o processo de acoplamento oxidativo de metano em larga escala para a conversão direta de metano a hidrocarbonetos maiores é o gerenciamento do calor, que controla a temperatura e determina a eficiência térmica [7]. Assim, a principal necessidade para o desenvolvimento da reação de OCM é inibir a oxidação total do metano a óxidos de carbono, que é termodinamicamente favorável e aumentar a seletividade a etano e etileno. Isto pode ser obtido pela seleção de um catalisador eficiente [8].

2.1.1 - Catalisadores para a reação de acoplamento oxidativo de metano

A maioria dos trabalhos publicados sobre a reação de OCM tem concentrado a atenção em catalisadores irreduzíveis (geralmente, metal alcalino impregnado em MgO, Sm₂O₃ entre outros). No entanto, alguns óxidos de metais redutíveis são relatados como ativos e seletivos para esta reação [9].

A técnica de preparação de catalisadores utilizada na reação de OCM pela grande maioria dos trabalhos da literatura é feita pelo método de impregnação incipiente, mas também encontrou-se resultados positivos quando os catalisadores foram preparados pela mistura física de óxidos. A técnica de co-precipitação não resultou em catalisadores ativos para a conversão de metano a hidrocarbonetos C₂ e sim para os produtos da oxidação total de metano [10].

A técnica de preparação do catalisador está relacionada com a atividade do catalisador. A técnica de co-precipitação conduz a formação de MgO amorfo e os catalisadores produzidos por esta técnica se mostraram seletivos apenas para a oxidação total do metano. Já a técnica de mistura física dos óxidos de Mg e Mn ou Co leva a formação de uma fase cristalina de magnésio e apresentou uma seletividade de 17% para hidrocarbonetos C₂ e uma conversão de metano em 35%, mostrando que a cristalinidade do MgO é importante para esta reação [10].

2.1.1.1 - Natureza do Suporte

A natureza do suporte têm grande influência na atividade catalítica. Quando submetidos uma alimentação com 50% de ar em metano a temperatura de 800°C, um catalisador com 15% de Mn e 5% de Na₄P₂O₇ (ácido forte) suportado em SiO₂ apresentou menor conversão de metano e seletividade a C₂ que o catalisador 12,5% NaMnO₄/MgO (básico): o primeiro forneceu 24% de conversão de metano com 57% de seletividade a C₂ e o segundo 28% de conversão de metano com 69% de seletividade a C₂. A diferença

principal foi a grande produção de CO no catalisador com sílica, sugerindo então, que a reação de OCM é favorecida por catalisadores básicos [11].

A adição de sílica ao catalisador Li/MgO tem efeitos diferenciados em relação a quantidade de sílica adicionada. Quando o teor de Si é baixo (menor que 20%) há um efeito positivo da sílica, que estabiliza a superfície, inibe a perda de Li pela formação de óxidos mistos, induz um aumento da atividade específica e da resistência ao envelhecimento e mantém uma alta seletividade a C_2 . Acima deste valor a proporção de sílica pura e silicato de Li superficiais aumenta em relação aos óxidos mistos Li/Mg. Como o silicato de Li tem pequena atividade e seletividade a C_2 (devido provavelmente as sua característica ácida), a amostra Li/SiO₂ apresenta rendimentos menores do que para teores de SiO₂ maiores que 20% [12].

2.1.1.2 - Catalisadores contendo manganês

Trabalhos anteriores demonstraram que a barreira termodinâmica imposta pela alta estabilidade do metano quando comparado com hidrocarbonetos do tipo C_2 pode ser superada pelo uso de um óxido metálico como catalisador na reação de acoplamento oxidativo do metano. Com base nestes fatos a utilização de um grande número de óxidos metálicos têm sido testados para essa reação. Dentre esses óxidos, os redutíveis como o óxido de manganês tem recebido destaque [13].

Catalisadores de óxido de manganês-promotor-óxido de magnésio apresentaram uma maior seletividade do que catalisadores análogos contendo somente óxido magnésio e metal alcalino. Isto sugere a habilidade do manganês de promover pontos de oxigênios com elétrons em excesso no catalisador [11].

A seletividade para C_2 nos catalisadores com manganês depende da estrutura do óxido de Mn utilizado. Os óxidos de Mn não modificáveis, como MnO, não são seletivos para o acoplamento do metano. Mas o catalisador K/Mn₃O₄, óxido modificável de Mn promovido, tem alta seletividade para a formação de produtos C_2 em experimentos com pulsos de alimentação. No entanto esta fase é instável nas condições da reação de OCM [9].

A dependência da produção de hidrocarbonetos C_2 sobre uma mistura física de óxidos de Mn e Mg foi explicada qualitativamente em termos de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície catalítica e o papel destas no acoplamento oxidativo do metano. A mistura de óxidos apresentou oxigênio adsorvido na forma de O_2^- , O^- e O^{2-} dependendo da quantidade do metal de transição na mistura de óxidos. Os íons de oxigênios deficientes em elétrons, O_2^- e O^- , aparecem na superfície catalítica quando a quantidade de Mn é menor que 3% molar. A altas concentrações de Mn, O^{2-} é a espécie adsorvida e a oxidação total é favorecida. Assim, fica sugerido que a reação de acoplamento de metano é promovida por íons O^- [10].

Catalisadores para a reação de acoplamento de metano contendo Mn como composto ativo tem sido estudados devido a sua longa estabilidade térmica e atividade. No entanto, ainda pouco se sabe sobre os centros ativos nos catalisadores contendo Mn seletivos a C_2 [9].

Com a variação do teor de Mn suportado em sílica de 5 a 50% em peso observou-se um rendimento catalítico máxima para o teor de Mn próximo de 15% em peso. Vários óxidos metálicos suportados em sílica são capazes de converter seletivamente metano a etileno e hidrocarbonetos maiores, mas altos rendimentos requerem temperaturas de operação de pelo menos 800°C , a qual elimina muitos óxidos metálicos devido as suas volatilidades e torna o sistema Mn-Si o mais atrativo chegando a mais de 17% de produtividade e 56% de seletividade a C_2 . A principal função do óxido metálico aparenta ser a oxidação do metano a radicais metil e água. No caso dos catalisadores Mn-Si as espécies responsáveis pela oxidação pode ser um silicato de manganês ou óxidos de manganês perturbados pela forte interação com o suporte [14].

2.1.1.3 - Adição de metal alcalino

Íons de metais alcalinos têm um papel importante na reação de OCM uma vez que modificam a basicidade do catalisador de óxido metálico. Para verificar esta possibilidade mediu-se a basicidade do catalisador e comparou-se com a taxa de acoplamento oxidativo

de metano. Observou-se que o aumento da concentração de sítios básicos aumenta a taxa de formação de hidrocarbonetos C_2 , sugerindo que uma pequena quantidade de metais alcalinos (2,8% atômica) uniformemente distribuídos no catalisador aumenta a basicidade e também a atividade na reação de acoplamento oxidativo de metano. Altas concentrações de aditivos leva a formação de uma nova fase menos ativa nesta reação [15].

A introdução de um promotor alcalino na maioria dos catalisadores de manganês resultam em mudanças em sua estrutura. O manganês apareceu nos catalisadores testados na forma de Mn_2O_3 cristalino com dimensão variando entre 27 e 32 nm. Para o caso do promotor Na_2CO_3 existe uma pequena quantidade de manganês também na forma de $MnO.Mn_2O_3$, enquanto que o suporte SiO_2 inicialmente amorfo sofre uma cristalização a α - SiO_2 [16].

A adição de alcali causa um decréscimo considerável na área superficial total dos catalisadores de manganês. A adição de 1,7% de NaCl diminui a área superficial total de 202,4 para 15,8 m^2/g . Este efeito depende do tipo de sal de sódio usado e é menor para o $Na_4P_2O_7$, mas é bastante significativo para NaCl e Na_2CO_3 .

A promoção de catalisadores de Mn com vários sais de sódio causa um aumento na atividade catalítica e na seletividade para C_2 e seletividade total devido às pequenas restrições difusionais e à combustão limitada dos produtos da reação nos poros. A sequência da atividade dos promotores observada foi: $NaCl > Na_2CO_3 > Na_4P_2O_7$. A razão eteno-etano não se altera na presença de vários compostos de Na introduzidos no catalisador de manganês.

O aumento da seletividade da reação de OCM a hidrocarbonetos com maior tamanho de cadeia implica que, na presença de sódio (ou outro metal alcalino), existe uma maior possibilidade da formação de ligações C-C pela ligação de grupos CH_x conduzindo a hidrocarbonetos maiores. Assim, metais alcalinos facilitam a polimerização das espécies com um carbono CH_x , formados pela desidrogenação do metano. É óbvio que espécies simples com um carbono podem não ser capazes de se combinarem e podem sofrer uma desidrogenação, oxidação e chegar a combustão total [16].

Uma maior atividade e seletividade a C_2 para amostra de MnO_2 -NaCl-MgO contendo a fase δ do MnO_2 , quando comparados com aqueles contendo as fases α , β e γ , é devido a presença de íons metálicos alcalinos em sua rede. Esses íons de metais alcalinos promovem uma basicidade superficial, uma interação Na-Mn e também uma redução da área superficial [17].

O efeito do promotor cloreto de potássio em um catalisador de óxido de manganês não suportado na reação de acoplamento oxidativo do metano é explicado via três mecanismos: (i) pela modificação da força da ligação Mn-O, reduzindo a capacidade dos átomos de oxigênio de mudar de coordenação, e assim modificando os centros ativos do óxido de manganês; (ii) pela retenção de cloreto durante o processo de calcinação, o qual permite a liberação de espécies de cloro ativo sobre condições reduzidas que são utilizadas pela reação; (iii) pela criação de novos sítios ativos pela interação do potássio com o suporte. Já a adição de cloreto de potássio ao óxido de manganês suportado produz uma estrutura catalítica complexa, fortemente dependente dos componentes do catalisador e do processo de preparação. Isto implica na necessidade de caracterizar o catalisador para se entender o mecanismo da promoção neste sistema catalítico [13].

O efeito da concentração de lítio nas propriedades dos catalisadores Bi-Mn mostra que a adição de 2,8% de lítio (% atômica) a esses catalisadores aumenta a conversão de metano de 41,7 para 46,8% e a seletividade a C_2 de 34,7 para 43,1%. Com o aumento da concentração de Li acima deste valor ambas, conversão de metano e seletividade a C_2 , decrescem. Os promotores alcalinos potássio e sódio foram menos eficientes que o lítio. Não foi observada nenhuma mudança considerável de área superficial com a adição de álcali (3,5 para $4,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando este foi adicionado ao catalisador como hidróxido durante a co-precipitação [15].

Uma comparação dos picos de raios-X do MgO puro e de catalisadores do tipo metal alcalino/MgO mostram que os picos dos catalisadores são mais largos do que o MgO puro preparado da mesma maneira, exceto para o catalisador Cs-MgO. O alargamento do pico de raios-X para os catalisadores é atribuído principalmente a distorção da rede cristalina causada pela incorporação de cátions de metal alcalino [18].

A adição de metal alcalino provoca um decréscimo na área superficial BET do MgO. Este decréscimo é altamente dependente do metal alcalino adicionado, seguindo a ordem: Li-MgO ($3,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) < Na-MgO ($11,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) < Rb-MgO ($14,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) < K-MgO ($23,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) < Cs-MgO ($25,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Quando as propriedades superficiais e a atividade/seletividade catalítica para a OCM dos catalisadores de MgO promovidos por metal alcalino, as seguintes conclusões foram tiradas:

- As propriedades superficiais e as propriedades catalíticas deste tipo de catalisadores são fortemente influenciadas pelo metal alcalino adicionado.
- Dentre os catalisadores, o melhor rendimento na reação de OCM é apresentado pelo catalisador promovido por lítio.
- Existe uma relação estreita entre a densidade superficial de sítios básicos fortes e a taxa de formação de hidrocarbonetos C₂ por unidade de área. Assim, a presença de sítios ácidos fortes resulta em um catalisador pouco ativo para o processo de OCM [18].

Adição de Li⁺ aumenta as propriedades catalíticas particularmente a seletividade a C₂ no acoplamento oxidativo de metano. A seletividade a C₂ dos catalisadores medida após um processo de lavagem é menor que a medida antes da lavagem. Estes resultado indica, segundo Jianjun [19], a importância do íons de lítio superficial.

2.1.1.4 - Desativação do catalisador

O catalisador Mn/MgO apresentou-se bastante estável nas condições de acoplamento oxidativo de metano. Após um período de 15 horas não houveram evidências de grandes mudanças físicas ou químicas no catalisador ou no reator, ao contrário do que é observado em catalisadores de Li/MgO. No reator, quando operado com o catalisador de Li/MgO, foi observado um ataque de suas paredes de quartzo pelo catalisador que pareceu se fundir ao tubo de quartzo e a atividade foi afetada por essas mudanças. Embora estas observações não tenham sido estudadas em detalhes, é sabido que os compostos de lítio são voláteis e essa

instabilidade dos compostos de lítio é a maior desvantagem destes catalisadores [10]. Devido a grandes perdas de íons lítio a altas temperaturas é difícil esperar uma vida longa para catalisadores contendo lítio [19].

O decréscimo da atividade catalítica e da seletividade a C_2 com o tempo de reação mantendo-se todas as condições constantes pode ocorrer como consequência da remoção irreversível de componentes ativos do catalisador ou da mudança de natureza dos centros ativos ou da superfície catalítica. Experimentos mostram que após um período de 2 horas de reação catalisadores de lítio-berílio começam a ter a atividade catalítica diminuída com o tempo. Para os catalisadores Li-MnO/aerogel-SiO₂, LiCl/MgO, K₂CO₃/MgO, Na₃PO₄-MnO/aerogel-SiO₂ este período não excede 3-4 horas, após o que suas atividades decrescem irreversivelmente [8].

Catalisadores sódio-mangânês levam 18-20 horas para começar a desativar e mantêm neste tempo alta conversão de metano (28-30%) e alta seletividade a C_2 (50-60%). Para um tempo de reação acima de 20 horas tanto a conversão de metano quanto a seletividade a C_2 decrescem. Uma possível razão para esta desativação nesses catalisadores pode ser a hidrólise do NaCl com H₂O produzida pela reação, segundo a reação [8]:



A conversão e as seletividades variaram com o tempo de reação após um período de 10 horas sobre catalisadores NaCl (10% em peso)/óxido de Mn. A seletividade a C_2H_4 diminui, mas a seletividade a C_2H_6 aumenta. O catalisador fresco apresentou as fase cristalinas de Mn₂O₃ e NaCl e o catalisador utilizado na reação as de Mn₂O₃, Mn₃O₄ e NaCl. Os picos de NaCl diminuem com o progresso da reação e desaparece completamente após 30 h. A diminuição dos picos de NaCl está bem correlacionada com o decréscimo da conversão e da seletividade a C_2H_4 [20].

O catalisador Mn/Na₂WO₄/MgO sofre desativação quando exposto a longos períodos de fluxo, mas o catalisador Mn/Na₂WO₄/SiO₂ é estável por períodos maiores do que 97 h. Ambos os catalisadores apresentam uma perda de área superficial durante a

reação. A perda de Mn da região próxima a superfície nos catalisadores suportados em MgO é considerada a principal responsável pela perda de atividade do catalisador [21].

2.1.2 - Mecanismo da reação

Estudos cinéticos propõe o mecanismo do tipo Mars-van-Krevelen para o acoplamento oxidativo do metano, no qual na primeira etapa o metano reage com a superfície do óxido metálico para formar radicais metil e esta é a etapa determinante do processo. A seguir, reações em fase gasosa produzem hidrocarbonetos, através do acoplamento de radicais metil e óxidos de carbono pela oxidação secundária dos radicais metil ou pelo encontro de produtos do tipo C_2 ou produtos maiores com a superfície oxidada [11].

O método da reação diferencial foi usado para determinar a dependência da taxa de conversão de metano com a taxa de formação de C_2^+ sobre o catalisador 12,5% de permanganato de sódio sobre óxido de magnésio. Análise de regressão foram utilizadas para estimar as ordens de reação na equação 1 para a conversão total de metano e uma equação análoga para a taxa de conversão de metano a produtos C_2^+ [11].

$$d[CH_4]/dt = -k [CH_4]^X [O_2]^Y$$

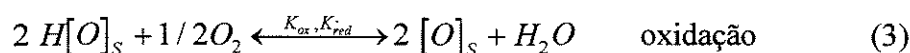
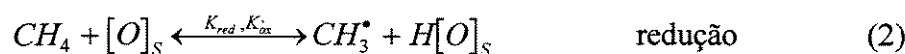
onde: $k = A e^{-E_a/RT}$ e os valores de A, E_a , X e Y estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a reação de metano com oxigênio sobre 12,5% de permanganato de sódio em magnésio de 800 a 900 °C.

	A [(mol/l) ^{1-X-Y} (s) ⁻¹]	E _a (kcal/mol)	X	Y
Conversão total de metano	7.4 x 10 ⁸	49	0.40	0.06
Conversão de metano a C ₂	2.6 x 10 ¹⁰	47	1.1	0.24

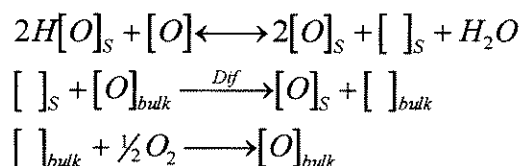
Propõe-se também um mecanismo Rideal-redox baseado nas seguintes considerações [22]:

1. Radicais metil em fase gasosa (intermediário) é produzido pela ativação do metano sobre a superfície catalítica oxidada.
2. Oxigênio superficial (sítio ativo) fornecido pela rede.
3. Oxigênio da rede deficientes são compensados pelo aprisionamento e adsorção de O_2 os sítios vazios.
4. No estado estacionário $CH_3^\bullet$ é convertido em C_2H_6 por acoplamento e em CO e CO_2 por oxidação. Como consequência o seguinte mecanismo é proposto:



A reação 1 indica a oxidação do sítio ativo no início da atividade catalítica. No estado estacionário, a reação de redução (2) e a reação de oxidação (3) são assumidas para expressar o mecanismo de redução produzindo radicais metil e água e o ciclo redução-oxidação repetido periodicamente até o final da reação.

A equação (3) é escrita de tal modo que nem todas as etapas reacionais de oxidação estão incluídas. Uma representação detalhada desta seria:



A expressão da taxa de consumo de metano para o catalisador Mn quando considerado que a oxidação e a redução são irreversíveis pode ser escrita como:

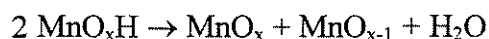
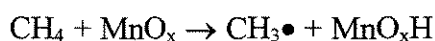
$$r_{CH_4} = \frac{K_{ox} K_{red} P_{O_2}^{0.5} P_{CH_4}}{K_{ox} P_{O_2}^{0.5} + k_{red} P_{CH_4}}$$

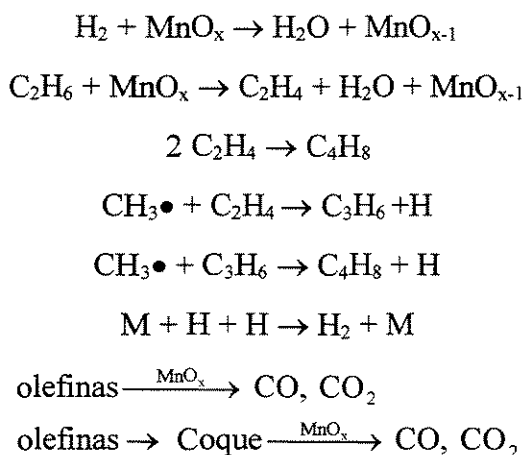
$$K_{ox} = 9.762 \times 10^3 \exp\left(-\frac{22.000}{RT}\right) \text{ mol g cat.}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-0.5}$$

$$K_{red} = 1,83 \times 10^8 \exp\left(-\frac{31.300}{RT}\right) \text{ mol g cat.}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

Neste estudo, as energias de ativação para a oxidação e a redução são reportadas como: 43,3 e 62,2 kcal/mol, respectivamente. Isto significa que a etapa de redução do catalisador Mn_2O_3 se processa preferencialmente a altas temperaturas. A redução de Mn_2O_3 conduz a formação de íons Mn^{+3} na superfície. Estes íons podem ser cobertos por oxigênio no estado oxidado. Outra razão para a redução ocorrer é que os íons agem como um armazenador de oxigênio ativo. Contudo, o modelo no qual o próprio Mn_2O_3 é o centro ativo foi preferido. No caso do mecanismo Rideal-redox, assume-se que uma molécula de O_2 adsorve no sítio ativo para formar o oxigênio bulk. Claramente, esta não é a etapa elementar de produção de oxigênio na fase bulk, oxigênio dever ser adsorvido em dois sítios dissociativamente e então difundir dentro da rede cristalina [22].

Sofrano et. al. [14] resumem as etapas em fase gasosa e na superfície dos catalisadores de óxidos de manganês suportados em sílica como:





Atualmente aceita-se que a grande maioria do eteno produzido na reação de acoplamento oxidativo de metano derive da reação secundária de etano, o primeiro hidrocarboneto produzido pela reação. Eteno pode ser produzido por diferentes rotas [23]:

- (I) ativação do etano pelo catalisador para produzir radicais etil
- (II) desidrogenação oxidativa em fase gasosa do etano
- (III) radicais cloretos auxiliando na desidrogenação em fase gasosa do etano

Em catalisadores contendo cloro os 3 processos podem ocorrer simultaneamente, caso contrário apenas I e II ocorrem. A rota II pode ser maximizada aumentando-se o tempo de residência dos produtos no reator após a passagem pelo catalisador [23].

2.1.2.1- O papel da superfície do reator

Estimou-se o caminho livre médio das moléculas de CH_4 , O_2 , C_2H_4 , e C_2H_6 e comparou-os com a dimensão do reator vazio (6,0 mm de diâmetro) e concluiu que o movimento da molécula durante a reação é principalmente difusão em fase gasosa, Tabela 3. Isto é, as colisões entre as moléculas de gás é mais freqüente do que entre as moléculas com a parede do reator. E observou que se esses dois tipos de colisões fossem as mesmas para todos os tipos de reatores, a OCM em vários reatores seria uma reação homogênea pura e não haveria diferença na conversão para uma mesma condição de reação nos reatores de

quartzo, cerâmica e aço inox, como foi observado. A conversão de metano é maior em reatores de quartzo do que no de cerâmica. O reator de aço inox favorece a oxidação total de metano a CO e CO₂ e a formação de coque. Assim, parece que a superfície do reator tem um papel ativo na reação e um mecanismo para a OCM onde a parede do reator participa em algumas etapas é proposto, Figura 1[24].

Tabela 3- Livre caminho médio de alguns gases da reação a 770° C e 1 atm.

Molécula	Livre caminho médio (10 ⁻⁴ mm)
CH ₄	2,2
O ₂	2,7
C ₂ H ₆	1,2
C ₂ H ₄	1,7

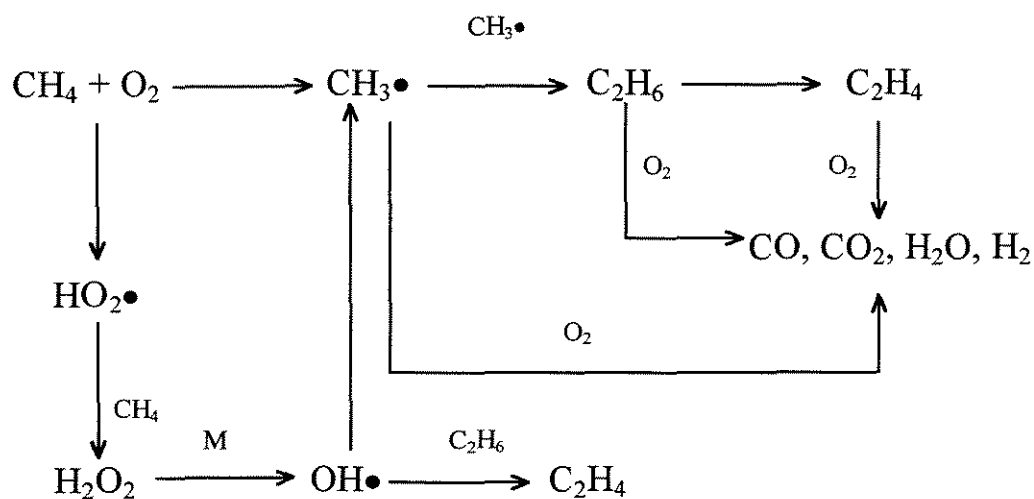


Figura 1 - Esquema da reação em fase gasosa da OCM.

2.2 - Planejamento Experimental

O planejamento experimental pode ser utilizado para projetar e desenvolver um produto; melhorar um processo existente ou novo; aumentar o rendimento de um processo; reduzir a sua variabilidade; reduzir o tempo de desenvolvimento de um produto e reduzir custos globais [25]. Um bom planejamento deve projetar experimentos que forneçam a informação procurada. Um bom pesquisador precisa sempre ter claro os seus objetivos, saber o que se quer para então, poder escolher o planejamento experimental mais adequado para o seu problema particular.

Planejar exige conhecimento prévio. Numa situação de pouca informação, o experimentador pode não saber quais são as variáveis mais importantes para o sistema que está estudando. Seu conhecimento pode estar restrito a uma pequena experiência prática do assunto ou alguma informação bibliográfica. Quando se parte deste ponto de pouco conhecimento a primeira coisa a fazer é uma triagem para se descartar as variáveis que tem influência não significativa, não desperdiçando tempo e dinheiro com elas. As variáveis controladas, ou fatores, podem ser tanto qualitativos quanto quantitativos. O próximo passo é definir os objetivos almejados com os experimentos, pois isso determinará o tipo de planejamento experimental a ser utilizado. Para ser alcançado com sucesso, objetivos diferentes requerem planejamentos de experimentos diferentes.

Tendo-se selecionado as variáveis importantes, os objetivos e o planejamento experimental, pode-se então avaliar quantitativamente a influência das variáveis independentes sobre as respostas de interesse - variáveis dependentes - bem como suas possíveis interações (Figura 2). Posteriormente, pode-se empregar uma modelagem por mínimos quadrados para se obter modelos mais sofisticados.

Após a construção de um modelo é preciso avaliar se ele é adequado para descrever o sistema estudado, o que pode ser feito com auxílio de alguns conceitos de estatística. Somente então, podemos tirar conclusões deste modelo.

Os planejamentos fatoriais do tipo 2^f , onde f fatores são estudados em dois níveis (valores distintos), são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja

determinar os fatores que têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição precisa desta influência. São muito simples de serem executados e podem ser aplicados para formar um planejamento mais elaborado.

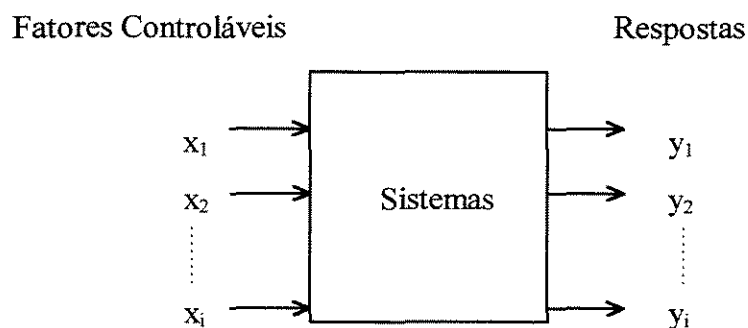


Figura 2 - Um sistema pode ser considerado como uma função ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).

Quando se deseja apenas fazer uma triagem inicial dos fatores, é proveitoso iniciar com um planejamento fatorial incompleto, o chamado fatorial fracionário. É possível fazer uma fração do número de ensaios do planejamento fatorial completo por dois motivos. Primeiro, o número de efeitos de interação entre as variáveis aumenta com o número de fatores e muitas vezes esses efeitos têm valores pequenos e sem importância prática, assim não há necessidade de fazer todos os ensaios de um planejamento completo apenas para determiná-los. Segundo, quando o número de variáveis aumenta, aumentam também as chances de que uma ou mais variáveis não afetem significativamente a resposta, seja por efeitos principais, seja por meio de efeitos de interação [26].

A metodologia de superfícies de resposta (ou RSM, de Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por G.E.P. Box [27] na década de 50. A superfície de resposta nada mais é do que um gráfico da resposta do sistema versus uma ou mais variáveis do sistema [28].

Esta metodologia pode ser dividida em duas etapas: modelagem e deslocamento, que devem ser repetidas tantas vezes quantas forem necessárias visando atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície estudada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento deve ser feito na direção de máxima inclinação de um determinado modelo, ou seja, a trajetória na qual a resposta varia mais acentuadamente.

Pode-se começar a modelagem realizando um planejamento fatorial de dois níveis com pontos centrais, varrendo assim, três níveis de cada variável e verificar se o sistema se ajusta ou não a um modelo linear. Admitindo-se que a superfície de resposta nessa região é uma função linear dos fatores, a resposta, y , pode ser estimada pela equação:

$$y = b_0 + \sum_i^n b_i x_i + \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

onde b_i são estimativas dos parâmetros do modelo e x_i representam as variáveis independentes codificadas, ou seja, -1 para o valor mínimo, zero para o central e +1 para o valor máximo. Os valores de b_i podem ser obtidos pelo método dos mínimos quadrados, isto é, resolvendo-se a equação matricial:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (2)$$

onde b é a matriz dos valores de b , X a matriz das variáveis codificadas e y a matriz resposta.

Se o modelo linear não se ajustar bem aos dados, o passo seguinte é tentar um modelo quadrático, cuja a expressão geral para duas variáveis, é:

$$y = b_0 + \sum_i^n b_i x_i + \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_i^n b_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (3)$$

e os valores dos parâmetros estimáveis, b_i , podem ser obtidos pela equação 2.

No entanto, esse modelo tem seis parâmetros e pode ser necessário uma ampliação do planejamento existente para estimá-los [26]. Para superar este problema, sugere-se a adição de um planejamento estrela ao planejamento fatorial de 2 níveis existente para formar um planejamento composto com pontos centrais, também conhecido por planejamento de Box-Wilson [28] ou planejamento estrela [26].

Estes planejamentos são úteis, uma vez que não requerem um número excessivo de experimentos. São baseados em um planejamento fatorial de 2 níveis (N_c - corridas do planejamento fatorial) ao qual foi adicionado N_0 pontos extras no centro do planejamento e $2f = N_a$ (onde f é o número de fatores) pontos estrelas extras (Figura 3).

Neste tipo de planejamento é usual codificar os valores mínimos e máximos dos pontos fatoriais do planejamento como -1 e +1, respectivamente. O centro de todos os pontos assume o valor zero para cada um dos fatores. Os pontos da estrela, também chamado de α ou α , são calculados em função do número de fatores e pontos centrais.

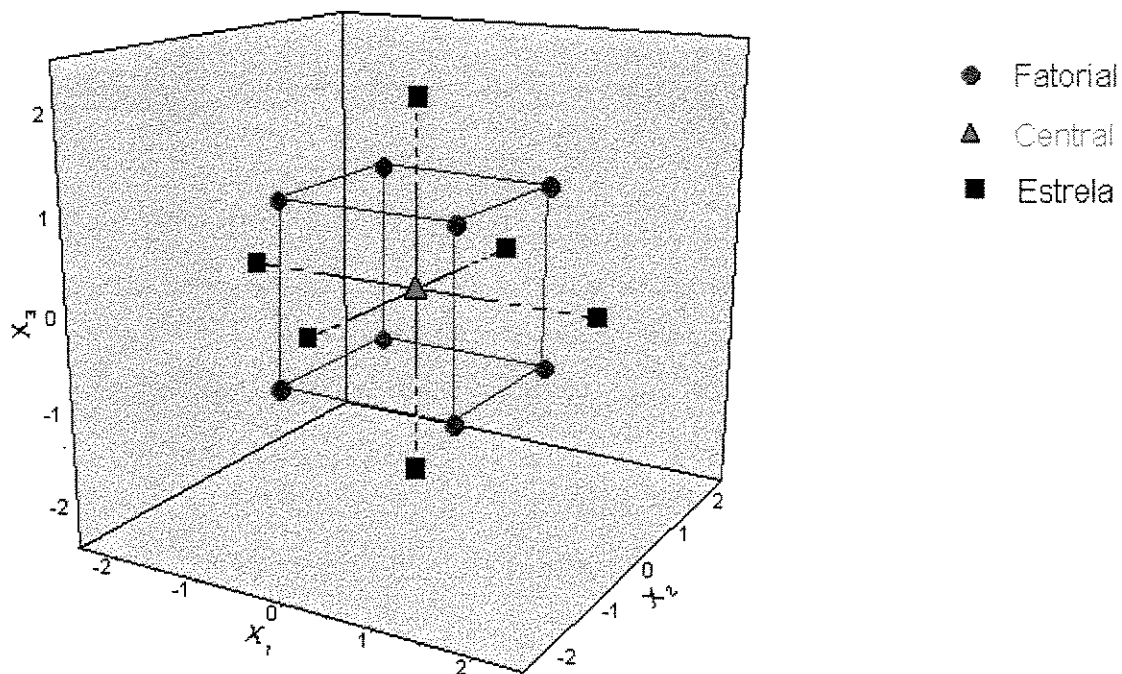


Figura 3 - Planejamento composto com pontos centrais com 3 fatores.

O número de pontos centrais deve ser maior que um para permitir a estimativa do erro experimental, utilizado no teste de falta de ajuste do modelo que é realizado para validar o modelo.

O valor de α pode ser calculado de duas formas, obtendo-se um planejamento do tipo ortogonal ou rotacionável.

Planejamentos ortogonais são quase sempre produzidos pela codificação dos valores fatoriais ± 1 e α assume o valor:

$$\alpha^2 = \frac{\sqrt{(N_c + N_a + N_0)N_c} - N_c}{2}$$

onde: N_c - número de corridas do planejamento fatorial

N_a - número de pontos estrelas

N_0 - número de pontos centrais

No entanto, a transformação dos parâmetros estimados de volta aos valores originais não codificados, geralmente destrói a ortogonalidade.

Nos planejamentos rotacionáveis os pontos da estrela devem ser eqüidistantes do centro e a condição necessária para isto é que o espaço axial, α , seja:

$$\alpha^4 = N_c$$

Como a rotacionalidade não depende do número de pontos centrais, pode-se adicionar pontos centrais a um planejamento ortogonal com um correspondente aumento de α para satisfazer os dois critérios. No entanto, a rotacionabilidade e ortogonalidade nem sempre podem ser obtidas simultaneamente [28].

Capítulo 3:
MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a parte experimental realizada: a descrição do planejamento experimental, a preparação e caracterização dos catalisadores, descrição da instalação e de suas condições operacionais para o teste catalítico da reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM) e a metodologia de cálculo das respostas.

3.1 - Descrição do Planejamento Experimental Utilizado

Os catalisadores foram preparados segundo um planejamento experimental do tipo estrela [26], também conhecido por planejamento composto com pontos centrais [28], descrito em maiores detalhes no capítulo anterior. As variáveis escolhidas foram: a razão de magnésia-sílica no suporte e os teores de manganês e lítio no catalisador. Cada variável foi considerada em cinco diferentes valores (níveis).

Os suportes de óxidos mistos de magnésia e sílica foram variados nas razões nominais de átomos de Mg:Si em 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 0:1, aqui representadas por 1Mg:0Si, 4Mg:1Si, 1Mg:1Si, 1Mg:4Si, 0Mg:1Si, respectivamente. Os teores de manganês e lítio foram variados na faixa de 0,2 a 19,8% e 1 a 6% em peso de catalisador, respectivamente. Essas faixas de variação foram definidas com base na literatura.

Os oito primeiros ensaios correspondem a um planejamento fatorial completo de três variáveis em dois níveis, o nível superior (+1) e o inferior (-1). Os ensaios 9, 10, 11 são os pontos centrais (nível 0), onde os valores de cada variável são obtidos pela média entre os níveis superior e inferior. Os ensaios restantes são os pontos da estrela, (catalisadores 12 a 17) e têm seus valores em $\pm \alpha$, que para este planejamento deve estar em torno de 1,67. Os pontos da estrela são realizados para aumentar a faixa de atuação das variáveis em dois níveis e possibilitar a construção de um modelo de ajuste quadrático. A Tabela 4 apresenta o planejamento experimental utilizado, as variáveis sendo apresentadas na forma codificada do método e seus valores nominais.

Tabela 4 - Planejamento experimental tipo estrela com 3 pontos centrais.

Ensaio	Variável codificada			Valor nominal da variável		
	Razão Mg:Si	Teor de Mn	Teor de Li	Razão Mg:Si ^(a)	Teor de Mn ^(b)	Teor de Li ^(b)
1	-1	-1	-1	4:1	4	1
2	+1	-1	-1	1:4	4	1
3	-1	+1	-1	4:1	16	1
4	+1	+1	-1	1:4	16	1
5	-1	-1	+1	4:1	4	5
6	+1	-1	+1	1:4	4	5
7	-1	+1	+1	4:1	16	5
8	+1	+1	+1	1:4	16	5
9	0	0	0	1:1	10	3
10	0	0	0	1:1	10	3
11	0	0	0	1:1	10	3
12	- 1,67	0	0	1:0	10	3
13	1,67	0	0	0:1	10	3
14	0	- 1,63	0	1:1	0,2	3
15	0	1,63	0	1:1	19,8	3
16	0	0	- 1,5	1:1	10	0
17	0	0	1,5	1:1	10	6

(a) Razão de átomos de magnésia-sílica no suporte.

(b) Teores de manganês e lítio expressos em porcentagem em peso de catalisador.

3.2 - Preparação dos Catalisadores

3.2.1 - Preparação do suportes

Os suportes de óxidos mistos de magnésia e sílica foram preparados a partir da mistura de soluções aquosas de nitrato de magnésio hidratado¹, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$,

¹ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ - P.A., Merck com pureza mínima de 99% e teores máximos de impurezas: 0,001% de Cl, 0,002 de SO_4 , 0,002 de Ba, 0,005 de Ca e 0,001 de NH_4 .

contendo sílica², SiO_2 e hidróxido de amônia³, NH_4OH . Adicionou-se gota a gota uma solução 0,377 M de amônia à solução 4M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ contendo sílica na proporção desejada para cada tipo de suporte, sob agitação contínua (Figura 4).

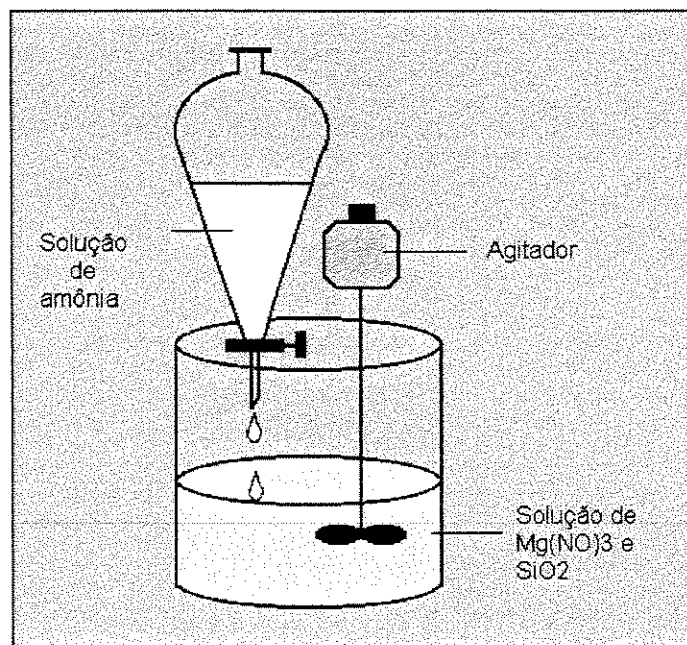


Figura 4 - Esquema da preparação dos suportes.

O precipitado obtido, contendo hidróxido de magnésio e sílica, permaneceu 24 horas na água-mãe. O material foi então filtrado a vácuo em papel de filtro quantitativo (Whatman nº 42), seco em estufa a 400 K por doze horas, peneirado para separar o material com diâmetro de partícula entre 0,074 e 0,247 mm e calcinado em atmosfera de ar estático a 1050 K por cinco horas (Figura 5).

² SiO_2 - Aerosil 200, Degussa, lote nº C200 75 CII, composição: 99,8% SiO_2 , 0,05% Al_2O_3 , 0,03% TiO_2 , 0,025% HCl , 0,003% Fe_2O_3 .

³ NH_4OH - P.A., Merck, contendo 25% de NH_3 e teores máximos de impurezas: 0,01% de CO_3 , 0,001% de Mg e 0,02% de compostos não voláteis.

3.2.2 - Adição da fase ativa

Utilizou-se o método da impregnação incipiente para a introdução da fase ativa, Mn e Li, ao suporte. Determinou-se o volume necessário para a saturação dos poros, o qual é percebido pelo excesso de água no sólido.

Para determinar-se o volume de poros, gotejou-se água em uma quantidade conhecida de suporte, previamente seco em estufa, obtendo-se o resultado da Tabela 5. Estes testes foram realizados em triplicata para aumentar a confiabilidade dos resultados.

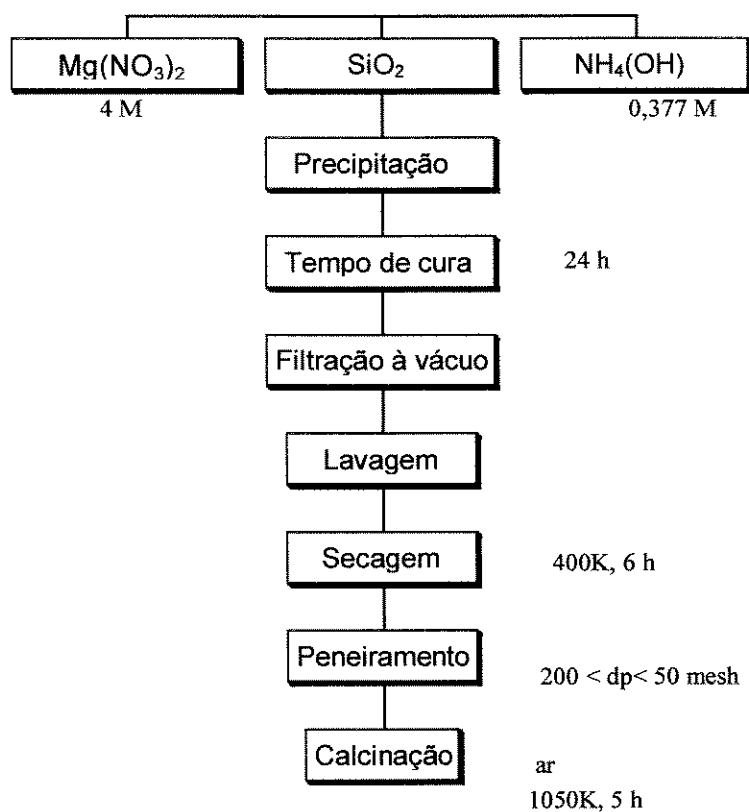


Figura 5 - Diagrama de blocos da metodologia de preparação dos suportes.

Com os valores do volume poroso, calculou-se as concentrações das soluções de manganês e lítio necessários para a obtenção dos respectivos teores desejados para cada catalisador.

Primeiramente, adicionou-se o manganês aos suportes a partir de uma solução de acetato de manganês hidratado⁴ na concentração adequada para o teor requerido. Em seguida, o lítio foi adicionado partindo-se de uma solução de carbonato de lítio⁵ também com concentração variando para cada catalisador.

Primeiramente, adicionou-se o manganês aos suportes a partir de uma solução aquosa de acetato de manganês hidratado⁶ na concentração adequada para o teor requerido. Em seguida, o lítio foi adicionado partindo-se de uma solução aquosa de carbonato de lítio⁷ também com concentração variando para cada catalisador.

Tabela 5 - Capacidade de adsorção dos suportes.

Suporte	Capacidade de adsorção
	(cm ³ de água por grama de suporte)
1Mg:0Si	1,8
4Mg:1Si	1,3
1Mg:1Si	1,3
1Mg:4Si	1,3
0Mg:1Si	2,2

Nos casos em que a concentração necessária encontrada foi maior que a concentração de saturação, a adição da fase ativa foi realizada em etapas, que variaram de 1

⁴ C₄H₆MnO₄.4H₂O - P.A., Reidel-de Haën, lote 0290 A, com pureza mínima de 99,5% e teores máximos de impurezas: 0,005% de Ca, 0,0005 de Fe, 0,005% de Mg, 0,002% Na, 0,0055 de Zn, 0,001% de Cl, 0,005% de SO₄ e 0,0005% de KMnO₄.

⁵ Li₂CO₃ - P.A., Sigma L-3876 com pureza mínima de 99%.

⁶ C₄H₆MnO₄.4H₂O - P.A., Reidel-de Haën, lote 0290 A, com pureza mínima de 99,5% e teores máximos de impurezas: 0,005% de Ca, 0,0005 de Fe, 0,005% de Mg, 0,002% Na, 0,0055 de Zn, 0,001% de Cl, 0,005% de SO₄ e 0,0005% de KMnO₄.

⁷ Li₂CO₃ - P.A., Sigma L-3876 com pureza mínima de 99%.

a 4 adições para a impregnação do Mn e de 0 a 36 para a impregnação do Li. Entre as adições, o material foi seco em estufa a 400 K por no mínimo 6 horas (Figura 6).

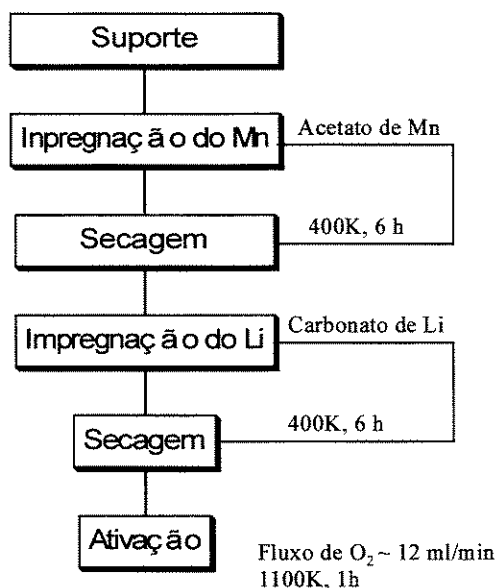


Figura 6 - Diagrama de blocos da metodologia de preparação dos catalisadores.

3.3 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores foi realizada por análises de difração de raios-X e adsorção de nitrogênio.

3.3.1 - Difração de raios-X

A caracterização dos suportes e catalisadores por difração de raios-X foi efetuada em um difratômetro de raios-X da marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050 no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Realizou-se uma varredura contínua do espectro utilizando a metodologia do pó a uma velocidade de 0,020°/s utilizando-se radiação K α -Cu de comprimento de onda

$1,5406 \times 10^{-10}$ m. Os dados obtidos foram analisados e tratados no programa PC-APD versão 4.0.

3.3.2 - Adsorção de nitrogênio

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

Cerca de 0,200g dos catalisadores antes de serem utilizados na reação de OCM foram pré-tratados em mufla a 500 K por cerca de 12 h e tratados no equipamento de adsorção a 400 K sob vácuo de 1×10^{-1} mbar. Quando a pressão de 5 mbar foi atingida iniciou-se um aquecimento a 450 K e o material foi mantido nestas condições por aproximadamente 3 h antes de se iniciar a medida da isoterma de adsorção de N_2 .

Após a reação de OCM, os sólidos foram tratados previamente em mufla a 673 K por cerca de 12 horas. Pesou-se cerca de 0,400 g da amostra que foi aquecida no equipamento de adsorção a 623 K sob vácuo por 3 horas. Em seguida iniciou-se a medida da isoterma de adsorção de N_2 .

3.4 - Instalação Experimental

A linha de reação consiste de cilindros de gases, localizados em uma construção externa ao laboratório com metano⁸, oxigênio⁹, nitrogênio comercial¹⁰ e hidrogênio¹¹.

⁸ *White Martins* com uma pureza mínima de 99,95%

⁹ *Air Liquide* com uma pureza mínima de 99,99%

¹⁰ *Air Liquide* com teores de impurezas menores que 100 ppm

¹¹ Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da Unicamp com pureza mínima de 99,999%

Linhas de cobre com diâmetro de 3,175 mm (1/8") ligam os cilindros às válvulas globo de aço inox. A partir destas válvulas as linhas passam a ser todas em aço inox mantendo-se o diâmetro inicial.

A seguir, tem-se em cada linha uma válvula redutora de pressão Nogreen. As válvulas de controle de vazão do metano (ou referência) e oxigênio são do tipo agulha de aço inox e a de nitrogênio de latão. Os "Ts" utilizados para unir as linhas de gases são de aço inox.

Conectou-se a linha de mistura dos gases às extremidades do reator com um encaixe rápido de aço inox. O reator consiste em um tubo em U de quartzo com 8 mm de diâmetro externo e 30 cm de comprimento. Posicionou-se o catalisador a 20 cm da extremidade da saída de gases do reator entre duas porções de 1 cm de lã de quartzo. Externo ao reator e próximo ao catalisador foi colocado um termopar tipo K (níquel-cromo/ níquel-alumínio) controlado por um medidor e controlador de temperatura PID da marca *Coel*, modelo LTDI.

A mistura de gases que sai do reator passa por um frasco lavador contendo peneira molecular 4A para retirar a água presente nos produtos evitando-se, assim, a condensação excessiva na coluna cromatográfica que retém a água.

Em seguida os gases são enviados para o cromatógrafo CG 35 com coluna cromatográfica Carboxien 1000 (4,57 m x 3,18 mm), detetor de condutividade térmica e válvula injetora de amostra de seis vias com um laço de volume fixo de 0,87 ml. Os dados do cromatógrafo são enviados e analisados pelo programa computacional fornecido pela Borwin™ [29]. O esquema da instalação experimental é mostrado na Figura 7. Informações mais detalhadas desta instalação experimental podem ser encontradas em Martim [30].

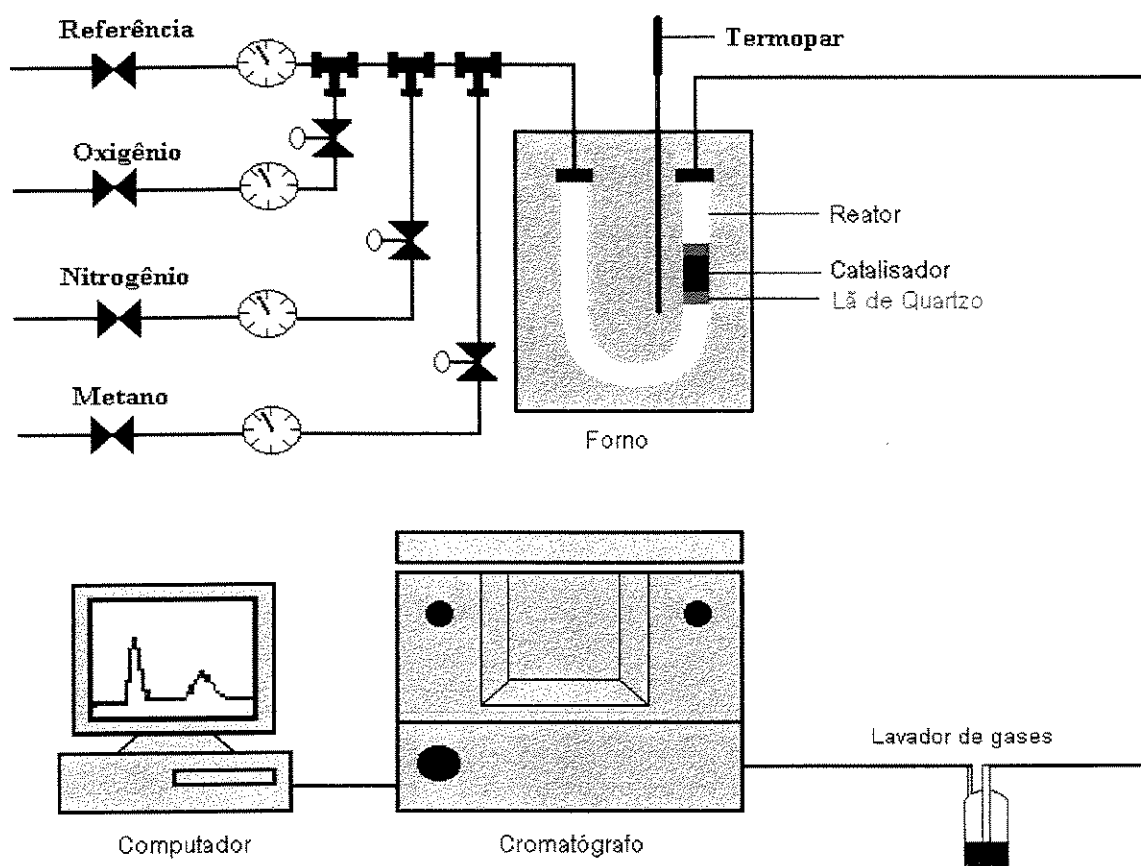


Figura 7 - Esquema da instalação experimental.

3.5 - Condições Operacionais

3.5.1 - Ativação do catalisador

O catalisador foi ativado “*in situ*” antes da reação de OCM. O catalisador foi aquecido a 1100 K sob fluxo de oxigênio a uma vazão de $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ permanecendo nestas condições por uma hora. O reator foi então, alimentado com um fluxo de nitrogênio a uma

vazão de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por trinta minutos para retirar o oxigênio em excesso presente na superfície do catalisador.

3.5.2 - Reação de acoplamento oxidativo de metano

Determinou-se a atividade dos catalisadores na reação de acoplamento oxidativo de metano em um reator diferencial de leito fixo mantido em forno a temperatura controlada de 1100, 1150 e 1200 K e pressão ambiente.

Utilizou-se 0,150 g de catalisador, que foi posicionado no reator com auxílio de lã de quartzo para fixá-lo. Um fluxo de total de $132 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ foi alimentado na razão $\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:5:1$. A tomada de dados foi iniciada após 30 minutos do início da alimentação.

3.5.3 - Cromatógrafo

O detetor de condutividade térmica foi mantido a 523 K, o vaporizador a 373 K e a coluna cromatográfica a 363 K nos primeiros 6 min e a 463 K no tempo restante (24 min), essa variação de temperatura foi necessária para uma boa separação e identificação dos produtos obtidos. O fluxo de hidrogênio foi $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ utilizado como gás de arraste. A válvula de injeção foi mantida a temperatura ambiente e foi aberta por 30 s para a entrada dos produtos da reação.

A curva de calibração da área em função do número de moles foi realizada, por Martim [30], para todos os reagentes e produtos da reação de OCM e estão resumidas na Tabela 6. O programa BORWIN [29], através destas curvas de calibração e dos tempos de retenção dos componentes na coluna cromatográfica, fornece a quantidade em moles dos componentes no cromatograma realizado, conforme mostra o cromatograma típico apresentado no Apêndice I.

Tabela 6 - Curva de calibração dos componentes segundo a equação $Y = AX$, onde Y é a área do pico e X a concentração em μmol do componente.

Componente	A	Correlação
N ₂	11235,8526	0,9502
CH ₄	8490,6179	0,9972
CO ₂	12148,2504	0,9978
CO	10265,6867	0,9892
C ₂ H ₆	10677,9948	0,9847
C ₂ H ₄	10226,0789	0,9854

3.6 - Metodologia de cálculo das respostas

As respostas conversão total de metano (X_{CH_4}), seletividade a C₂ (S_{C_2}), atividade específica (A_E), atividade areal (A_A) e rendimento a C₂ (R_{C_2}) foram obtidas pelas equações:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4} \text{ convertido}}{n_{\text{CH}_4} \text{ entra}} \quad [\%]$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4} \text{ entra} - n_{\text{CH}_4} \text{ sai}}{n_{\text{CH}_4} \text{ entra}} \quad [\%]$$

onde n é o número de moles

O número de moles de metano que entra foi obtido por balanço de massa do carbono:

$$n_{\text{CH}_4} \text{ entra} = n_{\text{CH}_4} \text{ sai} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + 2[n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{C}_2\text{H}_6}]$$

$$X_{CH_4} = \frac{\left(n_{CH_4} sai + n_{CO} + n_{CO_2} + 2[n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}]\right) - n_{CH_4} sai}{n_{CH_4} sai + n_{CO} + n_{CO_2} + 2[n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}]} \quad [\%]$$

$$S_{C_2} = \frac{n_{C_2H_6} + n_{C_2H_4}}{n_{C_2H_6} + n_{C_2H_4} + n_{CO} + n_{CO_2}} \quad [\%]$$

$$A_E = \left(\frac{60 \times F(mol.min^{-1}) \times X_{CH_4}}{m_{catalisador}} \right) \times 1000 \quad [mmol_{CH_4} h^{-1} g^{-1}]$$

$$A_A = \frac{A_E [mmol_{CH_4} h^{-1} g^{-1}]}{area_{BET} [m^2 g^{-1}]} \quad [mmol_{CH_4} h^{-1} m^{-2}]$$

$$R_{C_2} = \frac{X_{CH_4} [\%] \times S_{C_2} [\%]}{100} \quad [\%]$$

Capítulo 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos sólidos precursores pelas técnicas de difração de raios-X e adsorção de nitrogênio e também os resultados de atividade catalítica e seletividade na reação de acoplamento oxidativo de metano

4.1 - Caracterização dos catalisadores

4.1.1 - Difração de Raios-X

Nos difratogramas de raios-X dos catalisadores antes da reação de OCM observou-se fases cristalinas e amorfas. As fases cristalinas identificadas foram: MgO (periclase) nos catalisadores suportados com a razão Mg:Si de 4:1 e 1:0, carbonato de lítio (Li_2CO_3) nos catalisadores contendo mais de 1% de Li em peso. As fases amorfas não ficaram totalmente identificadas, tendo sido possível identificar apenas SiO_2 nos catalisadores contendo sílica. Nenhuma fase cristalina de Mn foi observada nos sólidos antes da reação de OCM.

O fato dos picos característicos de Li_2CO_3 não estarem sendo visualizados nos catalisadores com teor de Li 1% em peso bem como alguma fase de Mn pode ser atribuído a estes compostos estarem dispersos na superfície em partículas muito pequenas para serem identificadas pela técnica de difração de raios-X.

Comparando-se os difratogramas de raios-X dos catalisadores antes e após a reação de OCM verifica-se que nas condições de reação novas fases cristalinas foram formadas nos catalisadores (Figuras 8 e 9). Todos os difratogramas de raios-X dos catalisadores após a reação de OCM apresentam fases cristalinas, que variam de acordo com a composição dos catalisadores (Tabela 7).

Nos catalisadores com suportes com razão Mg:Si 4:1 e 1:0 a fase MgO - periclase foi identificada. Já os catalisadores com razão Mg:Si 1:1, 1:4 e 0:1 apresentaram SiO_2 -

quartzo sintético. O silicato de magnésio, Mg_2SiO_4 foi identificado nos catalisadores 1 (1Li-4Mn/ 4Mg:1Si) e 14 (3Li-0,2 Mn/1Mg:1Si).

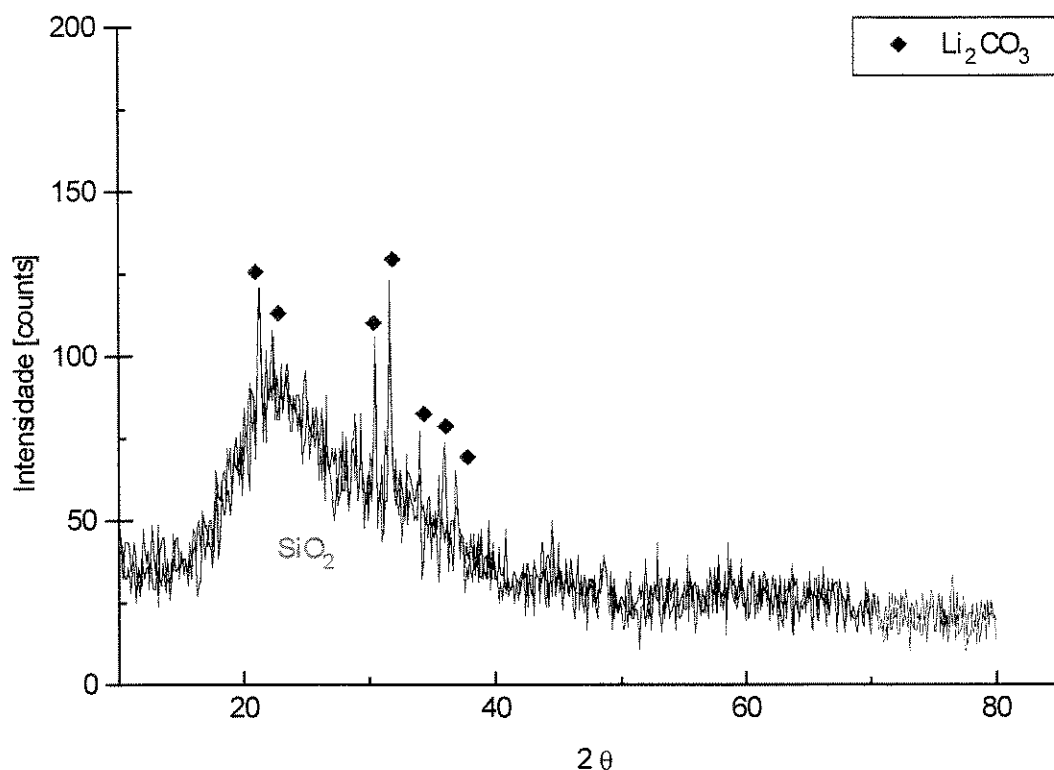


Figura 8 - Difratoograma de raios-X do catalisador 13 (3Li-10Mn/0Mg:1Si) antes da reação de OCM.

O lítio foi identificado nas fases de silicatos de lítio ou de óxidos mistos de Mn e Li. O $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ foi identificado em todos os catalisadores, com exceção dos catalisadores com razão Mg:Si de 4:1 e 16% de Mn (catalisadores 3 e 7) e , naturalmente naqueles em que o Li ou Si não estavam presentes (catalisadores 13 e 16). As fases Li_2SiO_3 ou $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ foram identificados em todos os catalisadores com teor de Li de 5 ou 6% independente do suporte utilizado (catalisadores 5, 6, 7, 8 e 17) e nos catalisadores com teor de Li de 3% suportados

em óxidos com razão Mg:Si 1:1, quando o teor de Mn foi menor ou igual a 10% em peso (catalisadores 11, 14). Não é possível por este método afirmar com certeza qual destas fases esta presente, uma vez que seus picos característicos coincidem. O Li_3MnO_4 é encontrado nos catalisadores com 5% de Li e suporte na razão 4Mg:1Si (catalisadores 5 e 7).

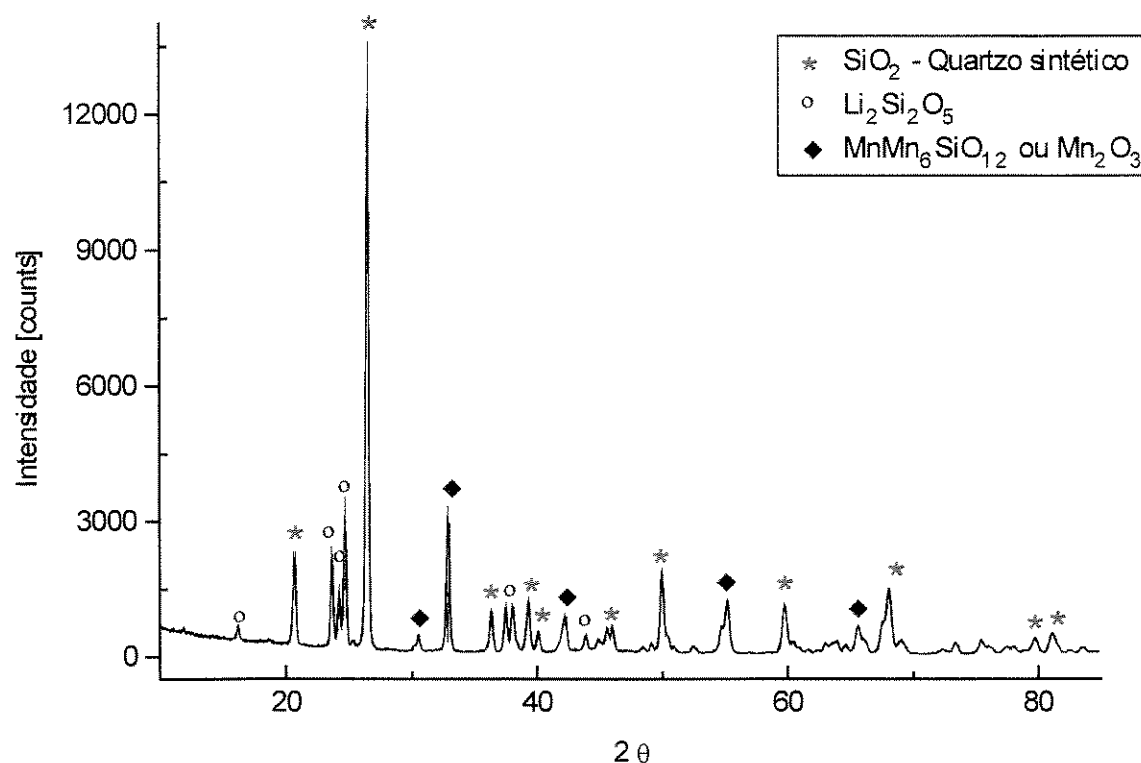


Figura 9 - Difratoograma de raios-X do catalisador 13 (3Li-10Mn/0Mg:1Si) após a reação de OCM.

O manganês se apresentou na forma de silicatos de manganês, silicatos mistos de manganês-magnésio, óxido de Mn, além das formas de óxidos mistos de Mn e Li, descritas acima. O $\text{MnMn}_6\text{SiO}_{12}$ ou Mn_2O_3 (picos principais coincidentes) foram identificados em todos os catalisadores, exceto dos catalisadores 1Li-16Mn/4Mg:1Si, 5Li-4Mn/1Mg:4Si,

3Li-10Mn/1Mg:0Si e 0Li-10Mn/1Mg:1Si e 6Li-10Mn/1Mg:1Si. As fases $\text{MgMnSi}_2\text{O}_6$ ou MgSiO_3 (picos coincidentes) se formaram apenas nos catalisadores com suporte 4Mg:1Si e 1Mg:1Si, enquanto a $(\text{Mn,Mg})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ foi produzido apenas nos catalisadores com teores de Mn de 16% suportados em 1Mg:4Si (catalisadores 4 e 8) e no catalisador 16 (0Li-10Mn/1Mg:1Si). O $\text{Mn}_{44,1}\text{Si}_{8,9}$ foi identificado apenas nos catalisadores 1 (1Li-4Mn/4Mg:1Si), 3 (1Li-16Mn/4Mg:1Si), 15 (3Li-19,8Mn/1Mg:1Si) e 16 (0Li-10Mn/1Mg:1Si).

Nos difratogramas de raios-X dos catalisadores 3 (1Li-16Mn/4Mg:1Si) e 7 (5Li-16Mn/4Mg:1Si) após a reação de OCM não foi possível uma identificação completa dos picos existentes. Já para o catalisador suportado em óxido de magnésio puro (catalisador 12), todos os picos foram identificados como sendo a periclase (MgO), não sendo observada nenhuma fase contendo Li ou Mn.

No difratograma de raios-X do catalisador 12 (3Li-10Mn/1Mg:0Si) após a reação é possível identificar apenas a fase MgO . Portanto as fases de Li e Mn devem estar dispersas em partículas pequenas demais para serem identificadas por difração de raios-X. Comparando-se os difratogramas do catalisador 12 após a reação com o do seu respectivo suporte, MgO puro, verifica-se que os picos característicos do MgO no catalisador são mais estreitos, mostrando que a presença da fase ativa provocou um aumento do tamanho dos cristais e um aumento da cristalinidade (Figura 10).

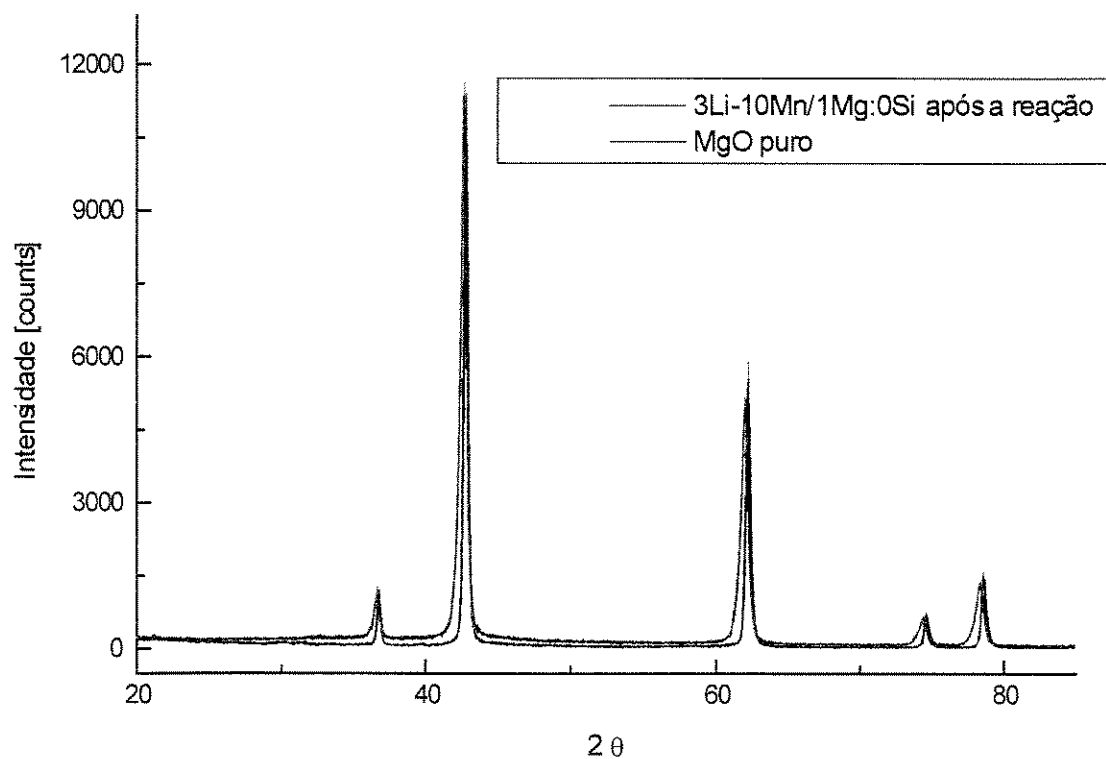


Figura 10 - Difrátogramas de raios-X do catalisador 12 (3Li-10Mn/1Mg:0Si) após a reação de OCM e do MgO puro.

Os ângulos 2θ , as intensidades relativas, os principais planos de difração de raios-X e os parâmetros de rede dos materiais estudados estão apresentados no Apêndice II.

Tabela 7 - Fases cristalinas identificadas nos difratogramas de raios-X para os catalisadores após a reação de OCM.

Código	Catalisador	MgO	SiO ₂	Li ₂ Si ₂ O ₅	Mg ₂ SiO ₄	MnMn ₆ SiO ₁₂ * ou Mn ₂ O ₃	MgMnSi ₂ O ₆ ou MgSiO ₃	Mn _{44,1} Si _{8,9}	Li ₂ SiO ₃ ou Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	(Mn,Mg) ₂ (Si ₂ O ₆)	Li ₃ MnO ₄
1	1Li-4Mn/4Mg:1Si	x		x	x	x	x	x			
2	1Li-4Mn/1Mg:4Si		x	x		x	x				
3	1Li-16Mn/4Mg:1Si	x						x			
4	1Li-16Mn/1Mg:4Si		x	x		x				x	
5	5Li-4Mn/4Mg:1Si	x		x		x	x		x		x
6	5Li-4Mn/1Mg:4Si		x	x			x		x		
7	5Li-16Mn/4Mg:1Si	x	x			x			x		x
8	5Li-16Mn/1Mg:4Si		x	x		x			x	x	
11	3Li-10Mn/1Mg:1Si	x	x			x	x		x		
12	3Li-10Mn/1Mg:0Si	x									
13	3Li 10Mn/0Mg 1Si		x	x		x					
14	3Li-0,2 Mn/1Mg:1Si		x	x	x	x	x		x		
15	3Li-19,8 Mn/1Mg:1Si		x	x		x	x	x			
16	0Li-10Mn/1Mg:1Si		x				x	x		x	
17	6Li 10Mn/1Mg 1Si		x	x					x		

*Mn⁺²Mn₆⁺³SiO₁₂

4.1.2 - Medida da área superficial BET

Foi medida a área superficial BET, o volume de poros e o diâmetro médio de poros dos catalisadores antes e após a reação de OCM e para o suporte de óxido de magnésio puro.

O suporte foi o fator que mais influenciou o valor da área superficial BET antes da reação de OCM. Com a variação da razão Mg:Si no suporte de 4:1 para 1:4 observou-se um aumento de 110% na área BET (catalisadores 1 e 2, 5 e 6, 7 e 8 - Tabela 8). Quando comparamos os pontos extremos e central da razão Mg:Si (1:0, 1:1 e 0:1) verificamos a ocorrência de um ponto de máximo próximo da razão 1Mg:1Si (compare os catalisadores 9, 12 e 13). Para um teor fixo de Mn (10%) a área BET aumenta com o teor de Li de 225 a 315 m² g⁻¹ quando o Li varia de 0 a 3% em peso e permanece neste valor acima de 3% (catalisadores 16, 9/10/11 e 17). Para um mesmo teor de Li (3%) o valor da área BET passa por um máximo em torno do teor de 10% de Mn (262 m² g⁻¹), quando o teor de Mn é variado de 0,2 a 19,8%.

Após a reação o aumento do teor de Li de 1 para 5% resulta na redução da área em 60% independente do teor de Mn e do suporte empregados. Comparando-se a área BET dos catalisadores 16, 9, 10 ou 11 e 17 com teores de Li zero, 3% e 6%, respectivamente, verifica-se que o teor de Li provoca uma queda abrupta na área quando variado de 0 (60,36 m²/g) para 3% (1,58 m²/g) e uma pequena diminuição passando de 3 para 6% de Li (1,58 para 1,00 m²/g). Esta queda abrupta pode ser justificada pelo fato do Li ser um agente fundente [31]. Assim, basta uma pequena quantidade de Li para provocar uma diminuição acentuada de área superficial. Da caracterização por difração de raios-X nota-se também que o catalisador com teor zero de Li é menos cristalino (picos mais largos) do que os catalisadores contendo Li, justificando mais uma vez a área elevada, pois quanto mais cristalino o material, menor a sua área superficial.

Tabela 8 - Área superficial BET para os catalisadores antes e após à reação de acoplamento oxidativo de metano.

Código	Catalisador	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
		Antes da reação	Após a reação
1	1Li-4Mn/4Mg:1Si	131,78	19,04
2	1Li-4Mn/1Mg:4Si	273,30	23,52
3	1Li-16Mn/4Mg:1Si	226,43	9,20
4	1Li-16Mn/1Mg:4Si	278,94	4,62
5	5Li-4Mn/4Mg:1Si	120,01	7,68
6	5Li-4Mn/1Mg:4Si	259,60	7,73
7	5Li-16Mn/4Mg:1Si	128,50	4,55
8	5Li-16Mn/1Mg:4Si	283,45	1,68
9	3Li-10Mn/1Mg:1Si	315,85	1,58
10	3Li-10Mn/1Mg:1Si	315,08	1,29
11	3Li-10Mn/1Mg:1Si	322,96	1,87
12	3Li-10Mn/1Mg:0Si	71,43	1,85
13	3Li-10Mn/0Mg:1Si	105,57	2,54
14	3Li-0,2 Mn/1Mg:1Si	262,39	2,83
15	3Li-19,8 Mn/1Mg:1Si	290,62	0,58
16	0Li-10Mn/1Mg:1Si	225,62	60,36
17	6Li-10Mn/1Mg:1Si	314,73	1,00

O aumento o teor de Mn de 4 para 16% em peso causou uma diminuição da área superficial após a reação de cerca de 50% para os catalisadores suportados em 4Mg:1Si

(catalisadores 1 e 3, 5 e 7) e de 80% para o suporte 1Mg:4Si (catalisadores 2 e 4, 6 e 8). Essa diferença pode estar ocorrendo devido à formação da fase $(\text{Mg, Mn})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ nos catalisadores com 16% de Mn e suporte 1Mg:4Si (catalisadores 4 e 8) conforme mostra a análise por difração de raios-X. A formação desta fase pode ter provocado uma queda mais acentuada na área superficial.

Comparando-se os valores da área BET antes e após a reação de OCM, verifica-se um decréscimo médio de 97% da área com a reação para os catalisadores contendo Li e uma diminuição de 73% quando o Li não esteve presente (catalisador 16). O decréscimo da área BET dos catalisadores com a reação está ocorrendo devido: ao aumento da cristalinidade do material, à formação de novas fases, à sinterização e a presença do fundente, lítio.

O diâmetro médio de poros antes da reação variou de 5,5 a 36,0 nm e após a reação de 21 a 55 nm. O volume de poros antes da reação variou de 0,30 (catalisador 12 - 3Li-10Mn/1Mg:0Si) a $0,97 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (catalisador 13 - 3Li-10Mn/0Mg:1Si) e de 0,003 (catalisador 17 - 6Li-10Mn/1Mg:1Si) a $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (catalisador 16 - 0Li-10Mn/1Mg:1Si) para os catalisadores após a reação de OCM.

4.2 - Reação de Acoplamento oxidativo de metano

4.2.1 - Testes preliminares

Realizou-se ensaios sem catalisador nas temperaturas de 1200, 1150 e 1100 K nas mesmas condições dos ensaios catalíticos e verificou-se que a variação de temperatura nesta faixa afeta a conversão de metano, a seletividade a C_2 e os produtos obtidos na reação (Tabela 9). A conversão de metano aumentou com o aumento da temperatura, a seletividade a C_2 teve um máximo, 37%, na temperatura de 1150 K e analisando-se os produtos obtidos nas diferentes temperaturas observa-se que o aumento da temperatura de reação favorece a formação de etileno.

Tabela 9 - Resultados de conversão de metano, seletividade e produtos obtidos nos ensaios não catalíticos da reação de OCM.

Temperatura (K)	Conversão de metano (%)	Seletividade a C ₂ (%)	Produtos da reação
1200	14	11	CO e C ₂ H ₄
1150	5	37	CO, C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄
1100	1	0	CO

A partir destes resultados, escolheu-se a temperatura de 1100 K para a realização da reação catalítica de OCM, por esta ser a de menor conversão e seletividade na reação em fase gasosa. Estes valores foram descontados dos valores das reações catalíticas.

4.2.2 - Conversão de metano

A análise dos dados de conversão total de metano para a reação de acoplamento oxidativo de metano, mostram que o suporte é a variável que mais influencia a atividade do catalisador (Tabela 10).

Observa-se uma queda média de 70% na conversão de metano com a diminuição de da razão Mg:Si no suporte de 4:1 para 1:4 e mantendo-se todas as demais condições constantes (catalisadores 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8). Assim, a alta conversão (>10%) esta associada com a presença de MgO, exceto para o catalisador 16 (0Li 10Mn/ 1Mg 1Si) e a baixa conversão (<4%) associada a SiO₂.

A variação do teor de Mn de 4 para 16% em peso de catalisador provoca uma diminuição em torno de 20% da conversão (catalisadores 1 e 3, 2 e 4, 5 e 7). Entre os pontos extremos desta variável, 0,2 e 19,8% (catalisadores 14 e 15), há uma diferença de 70% na conversão de metano.

A conversão de metano permanece praticamente inalterada com o quando o teor de Li é aumentado de 1 para 5% em peso de catalisador, mas é diminuída em 70% quando tomamos os valores de 0 a 6%.

Tabela 10 - Conversão de metano, seletividade a C₂, atividade areal e rendimento a C₂ dos catalisadores na reação de acoplamento oxidativo de metano.

Código	Catalisador	X _{CH₄} [%]	S _{C₂} [%]	A _A [mmol h ⁻¹ m ⁻²]	R _{C₂} [%]
1	1Li-4Mn/4Mg:1Si	12,20	23,32	6,86	2,84
2	1Li-4Mn/1Mg:4Si	4,76	40,65	2,17	1,93
3	1Li-16Mn/4Mg:1Si	10,29	12,33	11,98	1,27
4	1Li-16Mn/1Mg:4Si	3,49	69,04	8,66	2,41
5	5Li-4Mn/4Mg:1Si	14,00	30,42	19,53	4,26
6	5Li-4Mn/1Mg:4Si	4,14	57,75	5,74	2,39
7	5Li-16Mn/4Mg:1Si	10,76	21,48	25,34	2,31
8	5Li-16Mn/1Mg:4Si	1,32	75,11	8,42	2,95
9	3Li-10Mn/1Mg:1Si	3,93	52,96	26,65	2,08
10	3Li-10Mn/1Mg 1Si	4,54	56,93	37,71	2,58
11	3Li-10Mn/1Mg:1Si	3,20	53,95	18,32	1,73
12	3Li-10Mn/1Mg:0Si	14,31	23,61	82,88	3,38
13	3Li-10Mn/0Mg:1Si	3,27	50,66	13,80	1,66
14	3Li-0,2 Mn/1Mg:1Si	1,69	65,50	6,40	2,54
15	3Li-19,8 Mn/1Mg:1Si	2,90	61,60	53,57	1,79
16	0Li-10Mn/1Mg:1Si	9,19	5,81	1,63	0,53
17	6Li-10Mn/1Mg:1Si	2,74	55,08	29,36	1,51

A reprodutibilidade dos testes catalíticos pode ser comprovada comparando-se os catalisadores 9, 10 e 11, que possuem os mesmos teores e foram preparados separadamente. Estes apresentaram um desvio de 0,67, ou seja um erro de 20%, que está dentro do erro experimental de medidas cinéticas [32].

Os dados de conversão de metano foram tratados no programa *Statistica*TM [33] com o qual ajustou-se uma função quadrática para a conversão [%] em função dos valores nominais das variáveis, onde a razão Mg:Si é expressa em porcentagem de Si, sendo assim, as razões Mg:Si de 1:0, 4:1, 1:1, 1:4 e 0:1 respectivamente igual a 0, 20, 50, 80 e 100%.

$$X_{CH_4} [\%] = 18,80 - 0,34 \text{ Mg:Si} + 2,39 \times 10^{-3} \text{ Mg:Si}^2 + 0,07 \text{ Mn} - 5,17 \times 10^{-3} \text{ Mn}^2 - 1,80 \text{ Li} + 0,37 \text{ Li}^2 + 7,4 \times 10^{-4} \text{ Mg:Si} \times \text{Mn} - 0,01 \text{ Mg:Si} \times \text{Li} - 0,03 \text{ Mn} \times \text{Li}$$

A regressão obtida descreve 90,2% da variação em torno da média, o restante são resíduos resultantes do erro experimental e do desvio padrão associado a cada coeficiente da regressão. Analisando-se estes desvios constata-se que os coeficientes mais significativos (menores desvios padrão) são: a média dos valores obtidos e os termos relacionados com a razão Mg:Si no suporte, mostrando que a razão Mg:Si é o fator que mais afeta a conversão.

Com a função ajustada construiu-se as Figuras 11, 12 e 13, nas quais os pontos brancos representam os pontos obtidos experimentalmente. As Figuras 11 e 12 ilustram que o aumento do teor de Si no suporte tem influência negativa e exponencial na conversão, ou seja, a conversão diminui exponencialmente com este fator. O teor de Mn não se mostrou importante para a conversão de metano nesta faixa de variação, Figuras 11 e 13. As Figuras 12 e 13, mostram que o aumento do teor de Li, de 0 a 6%, diminui a conversão de maneira exponencial.

Tabela 11 - Coeficientes de regressão e desvios padrão associados para a regressão de conversão de metano.

Fator	Coeficiente de regressão	Desvio padrão
Média	18,80407	4,51699
Razão Mg:Si	- 0,34206	0,09045
Razão Mg:Si ²	0,00239	0,00069
Teor de Mn	0,06589	0,46131
Teor de Mn ²	- 0,00517	0,01782
Teor de Li	- 1,79919	1,43340
Teor de Li ²	0,36975	0,18297
Mg:Si × Mn	0,00074	0,00411
Mg:Si × Li	- 0,01054	0,01234
Mn × Li	- 0,03000	0,06171

A validade da equação obtida para o cálculo da conversão de metano para outros catalisadores foi comprovada pela comparação dos resultados obtidos experimentalmente por Martim [30] com os calculados pela equação de conversão obtida neste trabalho, Figura 14.

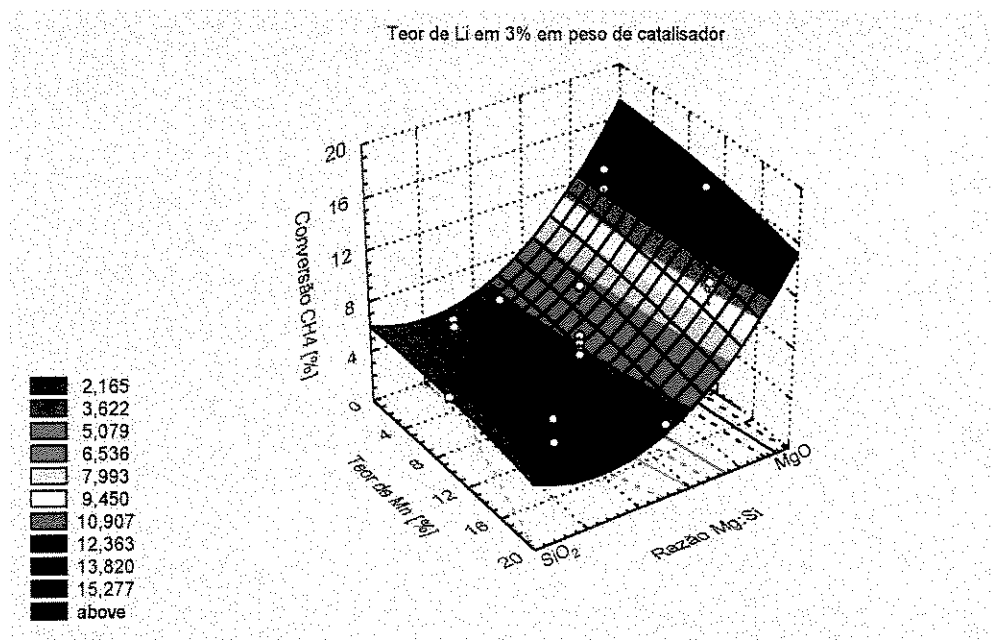


Figura 11 - Conversão de metano em função do teor de Mn e da Razão Mg:Si para um teor de Li de 3% em peso de catalisador.

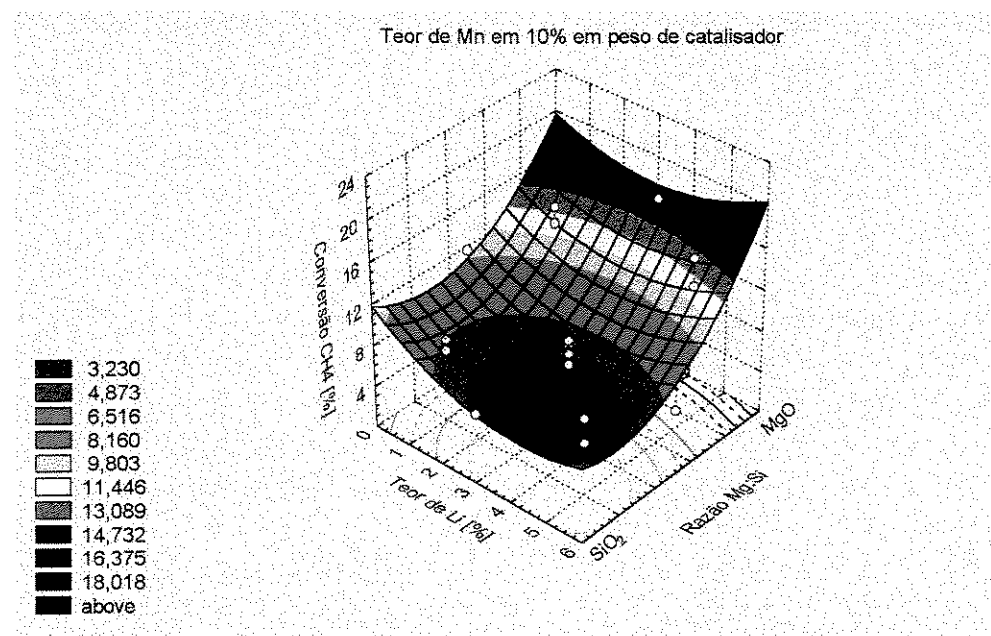


Figura 12 - Conversão de metano em função do teor de Li e da Razão Mg:Si para um teor de Mn de 10% em peso de catalisador.

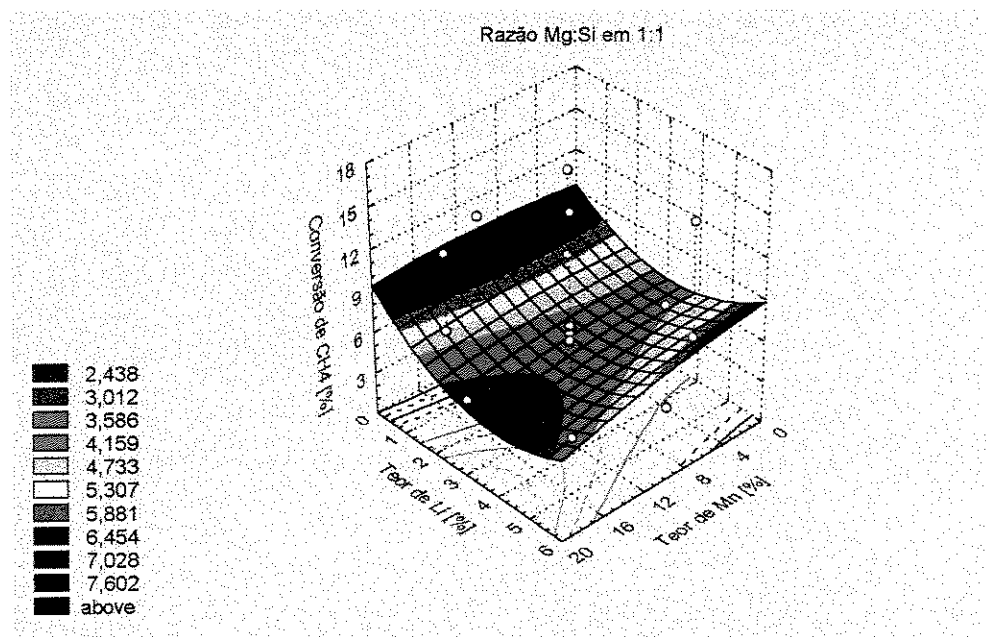


Figura 13 - Conversão de metano em função do teor de Mn e do teor de Li para a razão 1Mg:1Si.

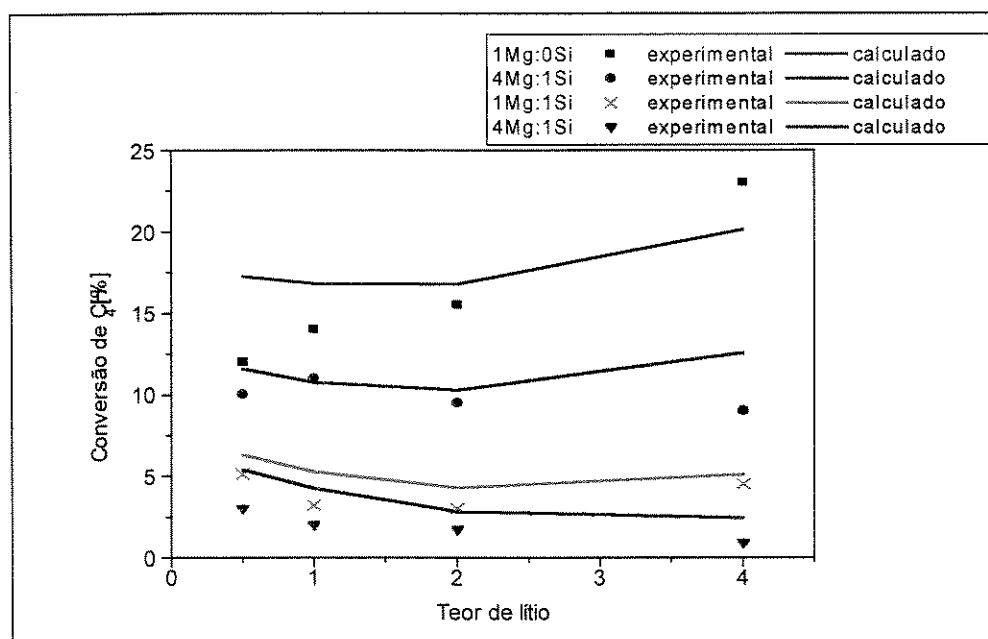
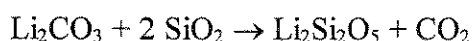
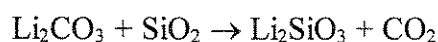


Figura 14 - Valores experimentais [30] e calculados pela equação de conversão de metano em função do teor de lítio para diferentes suportes obtida neste trabalho.

4.2.3 - Seletividade a C₂

A influência da seletividade só pode ser analisada para o mesmo grau de conversão de metano, e portanto, a comparação aqui realizada é limitada.

Para uma variação do teor de Li de 1 para 5% em peso de catalisador a conversão é pouco afetada, mas a seletividade a C₂ é aumentada em torno de 40%. Este aumento está provavelmente relacionado com a formação de uma fase cujos sítios são mais seletivos, possivelmente Li₂SiO₃ ou Li₄Mn₅O₁₂, nos catalisadores com maior teor de Li (Tabela 10, catalisadores 1 e 5, 2 e 6, 3 e 7, 4 e 8). A formação de Li₂SiO₃ nos catalisadores com maior teor de lítio e de Li₂Si₂O₅ em praticamente todos os catalisadores pode ser explicada pela estequiometria de suas reações de formação:



Assim, a primeira fase a se formar é Li₂Si₂O₅ quando o teor de Li é baixo. a medida que a quantidade de Li aumenta aparece a fase Li₂SiO₃.

A maior seletividade a C₂ dos catalisadores contendo a fase Li₂SiO₃ em relação a fase Li₂Si₂O₅ se explica pela diferença de suas estruturas cristalinas. Na fase Li₂SiO₃ os átomos de lítio estão mais expostos devido a sua estrutura de cadeia linear de tetraedros e diminuindo a carga de seus oxigênio vizinhos aproximando da carga do peróxido, O²⁻, que provavelmente é o sítio ativo e seletivo para a reação, enquanto a fase Li₂Si₂O₅ por formar uma cadeia dupla tem os átomos de Li menos expostos (Figura 15).

A variação do teor de Mn de 4 para 16% em peso de catalisador diminui em torno de 35% a seletividade a C₂ quando o suporte é 4Mg:1Si (catalisadores 1 e 3, 5 e 7), mas quando o suporte é 1Mg:4Si a seletividade a C₂ é aumentada em 70 % para o teor de Li em

1% em peso (catalisadores 2 e 4) e em 30% para o teor de Li em 5% (catalisadores 6 e 8). Este aumento de seletividade pode estar ocorrendo devido à formação da fase $(\text{Mn,Mg})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ presente apenas nos catalisadores 4 e 8 (Tabela 10).

Com relação a influência do suporte na seletividade a C_2 pouco se pode afirmar devido aos valores distintos de conversão de metano com a variação do suporte. É possível notar que a variação da razão $\text{Mg}:\text{Si}$ de 1:1 para 0:1 não afetou a conversão ($\sim 35\%$) e nem a seletividade a C_2 ($\sim 50\%$), catalisadores 9/10/11 e 13 da Tabela 10.

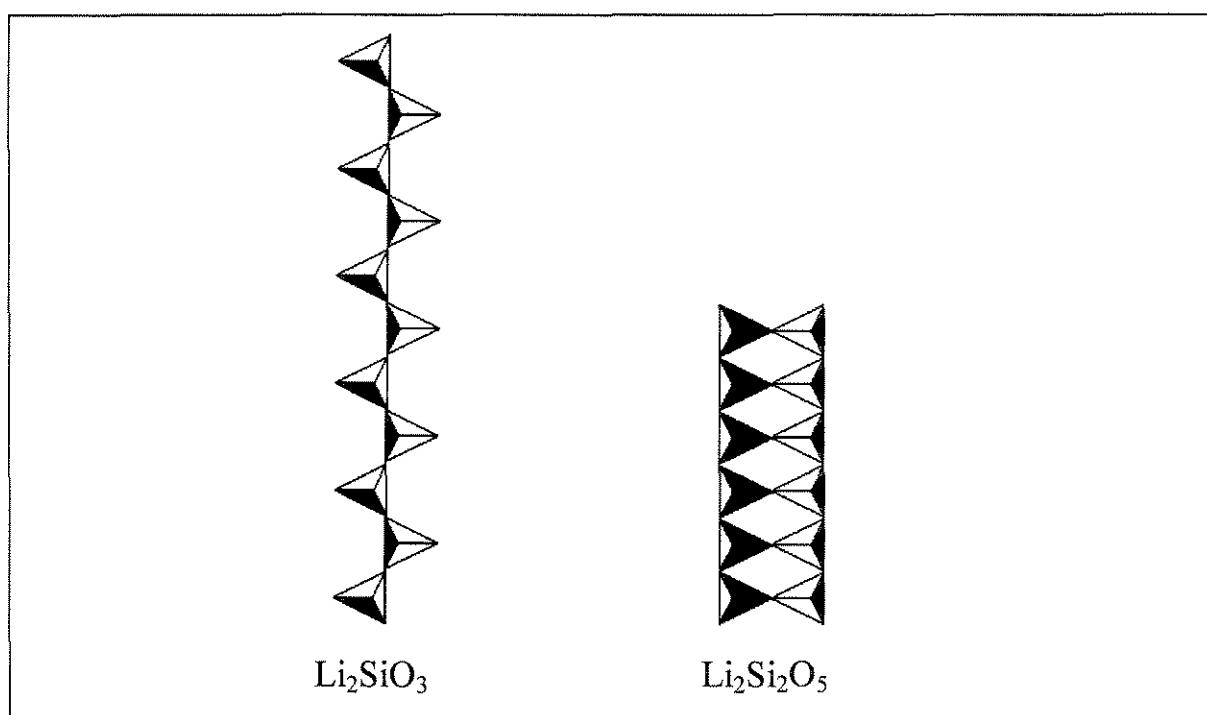


Figura 15 - Representação esquemática das cadeias de Li_2SiO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. [34]

4.2.4 - Atividade areal

Os resultados de atividade areal obtidos a partir de áreas superficial BET após a reação em catalisadores cujas áreas são inferiores que $5 \text{ m}^2/\text{g}$ não são confiáveis em

virtude da imprecisão inerente ao equipamento de medição utilizado para a medida de área nesta faixa de área (Catalisadores 8, 9/10/11, 12,13,14,15,17).

Naqueles catalisadores cujo valor de área superficial é muito maior do que $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ os resultados de atividade areal mostram que todas as variáveis consideradas apresentam influência significativa neste fator (Tabela 10).

A variação da razão Mg:Si de 4:1 para 1:4 (catalisadores 1 e 2, 5 e 6, 7 e 8) e de 1:0 para 1:1 (catalisadores 12 e 9/10/11) provocou um decréscimo de 68% na atividade areal e a variação de 1:1 para 1:0 (catalisadores 9/10/11 e 13) um decréscimo de 50%. Assim, comprova-se que a atividade areal é desfavorecida com a adição de SiO_2 ao suporte de MgO . O teor de Li, quando variado de 1 para 5% em peso de catalisador aumenta em aproximadamente 150% a atividade areal (catalisadores 1 e 5, 2 e 6 e 3 e 7). O aumento do teor de Mn de 4 para 16% em peso favorece a atividade em 50% (catalisadores 1 e 3, 5 e 7 e 6 e 8).

Analisando-se as fases cristalinas presentes nos catalisadores e as relacionando com a atividade areal notamos que a fase MgO esta presente nos catalisadores com alta atividade, enquanto que a fase SiO_2 aparenta não ter atividade catalítica pois está presente em todos os catalisadores e não tem influência na atividade. A presença de Li_2SiO_3 esta associada a uma maior atividade novamente mostrando a importância desta. O composto MgSiO_3 por apresentar sítios ácidos (devido a exposição de seus átomos de silício em sua estrutura) favorece a oxidação total do metano e não a reação de OCM, estando assim relacionado com baixas atividades. O Mn_2O_3 está presente em catalisadores com atividade alta e baixa e não se pode afirmar que este é o óxido de manganês formado nas condições da reação, já que os difratogramas de raios-X não foram feitos “in situ” e sim após a reação em ar, o qual pode estar oxidando o óxido existente nas condições reacionais (Tabela 12).

Tabela 12 - Atividade areal dos catalisadores em ordem decrescente e suas respectivas fases cristalinas principais.

Código	Catalisador	Atividade areal [mmol h ⁻¹ m ⁻²]	Fases Cristalinas					
			MgO	SiO ₂	MgSiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	Li ₂ SiO ₃
12*	3Li-10Mn/1Mg:0Si	82,88	x					
15*	3Li-19,8Mn/1Mg:1Si	53,57		x	x	x	x	
17*	6Li-10Mn/1Mg:1Si	29,36		x		x		x
9/10/11*	3Li-10Mn/1Mg:1Si	26,65	x	x	x		x	x
7	5Li-16Mn/4Mg:1Si	25,34	x	x			x	x
5	5Li-4Mn/4Mg:1Si	19,53	x		x	x	x	x
13*	3Li-10Mn/0Mg:1Si	13,80		x		x		
3	1Li-16Mn/4Mg:1Si	11,98	x					
4	1Li-16Mn/1Mg:4Si	8,66		x		x	x	
8*	4Li-16Mn/1Mg:4Si	8,42		x		x	x	x
1	1Li-4Mn/4Mg:1Si	6,86	x		x	x	x	
14*	3Li-0,2Mn/1Mg:1Si	6,40		x	x	x	x	x
6	5Li-4Mn/1Mg:4Si	5,74		x	x	x		
2	1Li-4Mn/1Mg:4Si	2,17		x	x	x	x	
16	0Li-10Mn/1Mg:1Si	1,63		x	x			x

* Resultados pouco confiáveis devido aos valores de área destes catalisadores serem menor que 5 m² g⁻¹ (imprecisão do equipamento)

4.2.5 - Rendimento a C₂

O teor de Li apresentou um aumento do rendimento a C₂ quando variado de 1 para 5% em peso de catalisador, porém este efeito foi mais significativo para os suportes

4Mg:1Si que para os 1Mg:4Si. No suporte 4Mg:1Si esta variação do teor de Li foi também influenciada pelo teor de Mn, pois quando o teor de Mn foi mantido em 4% a variação do teor de Li aumentou o rendimento a C₂ em 50% (catalisadores 1 e 5) e quando o teor de Mn foi de 16% o aumento foi de 81% (catalisadores 3 e 7). Para o suporte 1Mg:4Si, independente do teor de Mn, esta variação do teor de Li provocou um aumento de 23% no rendimento a C₂ (catalisadores 2 e 6, 4 e 8), Tabela 10.

O variação do teor de Mn de 4 para 16% afetou negativamente o rendimento a C₂ quando variado no suporte 4Mg:1Si (50% - catalisadores 1 e 3, 5 e 7) e positivamente quando variado no suporte 1Mg:4Si (24% - catalisadores 2 e 4, 6 e 8).

A mudança do suporte de 4Mg:1Si para 1Mg:4Si é dependente do teor de Mn. Para teor de Mn de 4% esta mudança diminui em cerca de 37% o rendimento a C₂ (catalisadores 1 e 2, 5 e 6) e para o teor de Mn em 16% aumenta em 90% para o teor de Li em 1% (catalisadores 3 e 4) e em 27% para o teor de Li em 5% (catalisadores 7 e 8).

Assim, as três variáveis consideradas, razão Mg:Si e teores de Li e Mn, se mostraram estarem relacionadas umas com as outras e importantes para o rendimento a C₂, alcançando o seu ponto máximo no catalisador 5 (5Li-4Mn/4Mg:1Si).

Os dados de rendimento a C₂ também foram tratados no programa *Statistica*TM sendo possível o ajuste de uma função quadrática para o seu cálculo em função das variáveis consideradas. A regressão obtida descreve 78,98% da variação em torno da média, o restante são resíduos experimentais e de ajuste dos coeficientes da regressão, Tabela 13, na qual constata-se que os termos Mg:Si linear e o Mg:Si × Mn são os mais significativos, ou seja tem os menores erros associados.

$$R_{C_2} [\%] = 4,31 - 0,07 \text{ Mg:Si} + 3,52 \times 10^{-4} \text{ Mg:Si}^2 + 5,71 \times 10^{-3} \text{ Mn}^2 - 0,31 \text{ Mn} - 0,06 \text{ Li}^2 + 0,73 \text{ Li} + 3,15 \times 10^{-3} \text{ Mg:Si} \times \text{Mn} - 2,99 \times 10^{-3} \text{ Mg:Si} \times \text{Li} - 3,01 \times 10^{-3} \text{ Mn} \times \text{Li}$$

Tabela 13 - Coeficientes de regressão e desvios padrão associados para a regressão de rendimento a C_2 .

Fator	Coeficiente de regressão	Desvio padrão
Média	4,31184	1,28573
Razão Mg:Si	-0,06723	0,02574
Razão Mg:Si ²	0,00035	0,00020
Teor de Mn	-0,30866	0,13131
Teor de Mn ²	0,00563	0,00507
Teor de Li	0,73342	0,40801
Teor de Li ²	-0,05923	0,05208
Mg:Si $\times$ Mn	0,00317	0,00117
Mg:Si $\times$ Li	-0,00302	0,00351
Mn $\times$ Li	-0,00302	0,01756

Com a função ajustada construiu-se as Figuras 16, 17 e 18. A Figura 16 mostra que o efeito do Mn é função do suporte. A adição de Mn no suporte de MgO diminui o rendimento a C_2 , no suporte de SiO_2 aumenta o rendimento e um comportamento intermediário ocorre com os suportes mistos de óxidos de magnésia e sílica. Essa diferença de comportamento mostra uma sinergia entre o manganês e a sílica. O rendimento a C_2 tende a um máximo com o aumento do teor de Li e com o suporte de MgO puro, Figura 17 e com o teor mínimo de Mn, Figura 18.

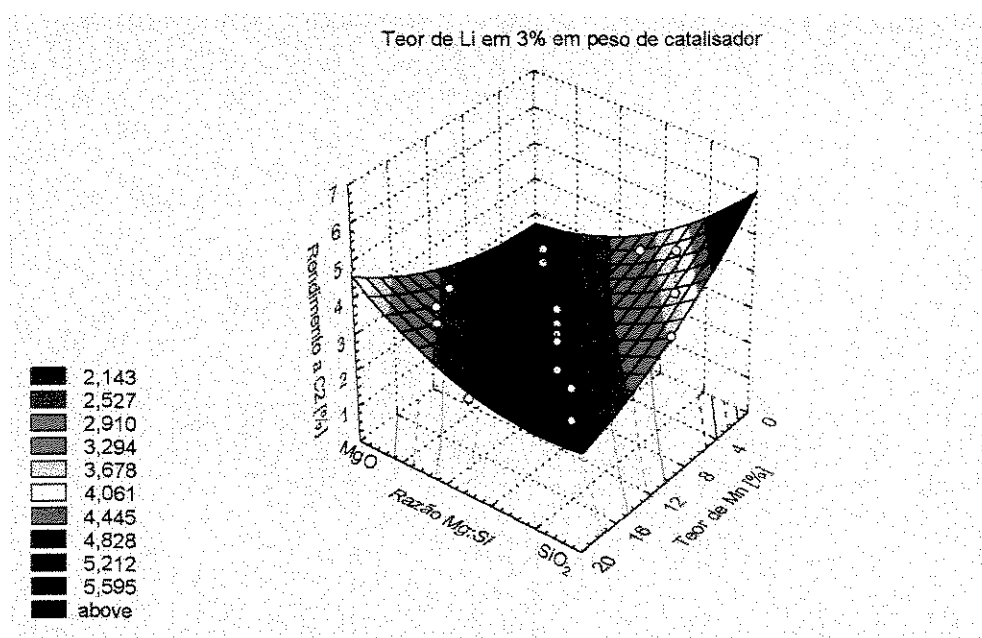


Figura 16 - Rendimento a C₂ em função da razão Mg:Si e do teor de Mn para o teor de Li em 3%.

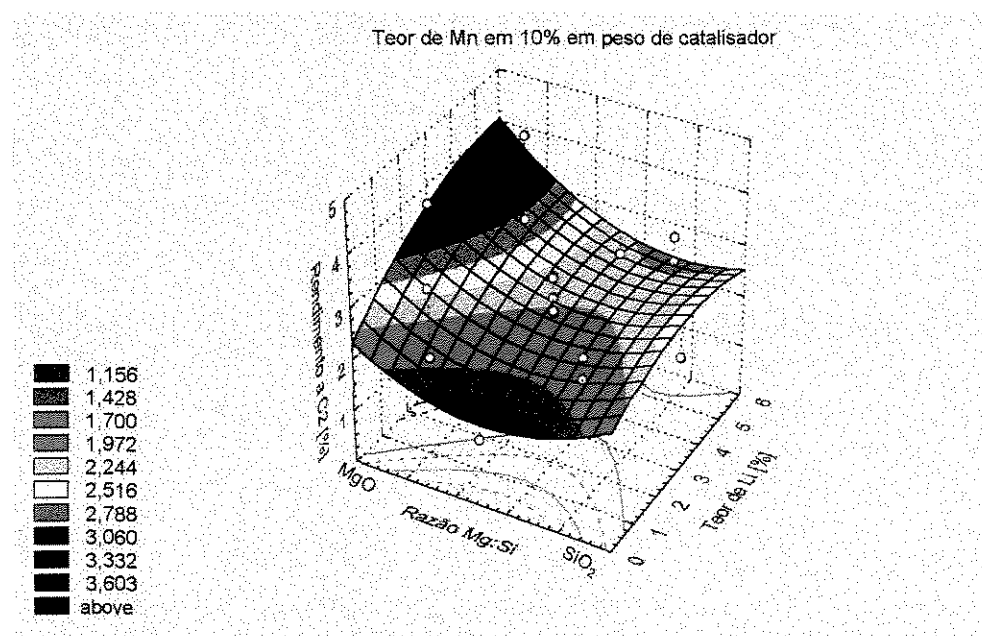


Figura 17 - Rendimento a C₂ em função da razão Mg:Si e do teor de Li para o teor de Mn em 10%.

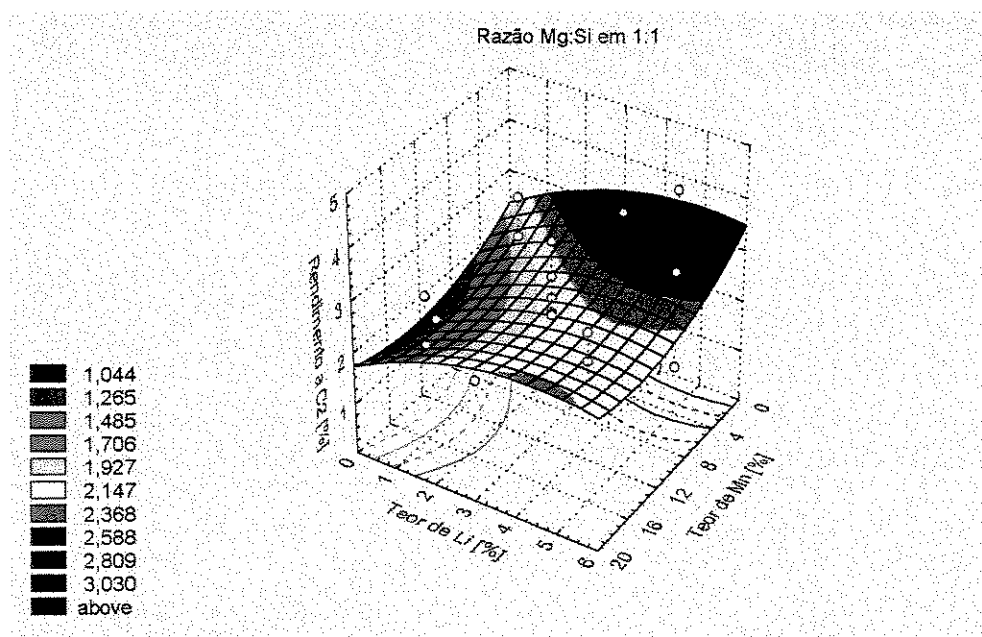


Figura 18 - Rendimento a C₂ em função do teor de Mn e do teor de Li para a razão 1Mg:1Si.

4.2.6 - Ensaios de desativação

Para analisar a estabilidade dos catalisadores estudados, ensaios de longa duração, 24 horas foram realizados. Não foi observada queda da atividade catalítica no período considerado, os catalisadores se mantiveram estáveis (Figura 19).

A literatura mostra que catalisadores Li/Mg têm uma atividade máxima em torno de duas horas, após a qual inicia-se sua desativação, devido a sinterização do catalisador e a perda de lítio nas condições da reação [30]. Os catalisadores contendo Mn são bastantes estáveis, o catalisador Mn/Na₂WO₄/SiO₂ não sofreu desativação por um período de 97 horas [21]. Assim, a presença de manganês é um fator importante para a estabilidade dos catalisadores.

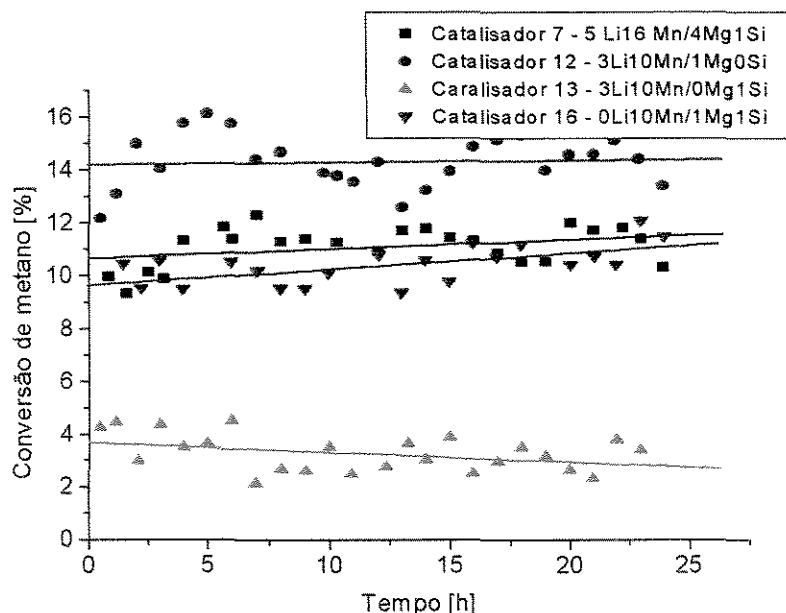


Figura 19 - Conversão de metano em função de tempo de reação para os catalisadores 7, 12, 13 e 16.

4.2.7 - Otimização das respostas através da função desejabilidade

Realizou-se o cálculo do melhor catalisador para obter uma condição ótima das respostas, conversão de metano, seletividade a C_2 e atividade areal, dentro do domínio analisado, através da função desejabilidade, uma grandeza adimensional que varia de zero (indesejável) e um (ótimo alcançável). Esta técnica consiste em transformar cada uma das respostas em uma função desejabilidade (variando entre 0 e 1) e então cada uma destas funções desejabilidades (d_i) são incorporadas em uma única função que informa a avaliação global das desejabilidades (D) [35].

A função desejabilidade (d_i) para cada uma das respostas (y_i) que contenham especificação de valores aceitáveis de mínimo e máximo é definido por:

$$d_i = \exp\left[-\left(|y_i|\right)^n\right]$$

onde n é um número positivo e definido por:

$$n_i = \frac{\ln \ln\left(1/d_i\right)}{\ln|y_i|}$$

e

$$y_i = \frac{2y_i(y_{i,max} + y_{i,min})}{y_{i,max} - y_{i,min}}$$

O cálculo da desejabilidade global é obtido através da média geométrica das desejabilidades individuais:

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_k)^{1/k}$$

Na otimização, o valor da função desejabilidade foi de 1,0, considerado como um valor excelente. O catalisador ótimo obtido deve conter 4,3% de Li, 7,4% de Mn e suporte 4,3Mg:1Si. Neste ponto as respostas seriam de 10% de conversão de metano, 40% de seletividade a C₂ e 40 mmol h⁻¹ m⁻² de atividade areal. Este catalisador ótimo está muito próximo do catalisador 5 (5Li-4Mn/4Mg: 1Si).

Para o cálculo da otimização a resposta, rendimento a C₂, não foi considerada por ser uma combinação das respostas conversão de metano e seletividade a C₂.

Capítulo 5
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

Na medida da conversão de metano a variável que mais influenciou foi a razão Mg:Si no suporte. A fase MgO (periclase) aparece nos catalisadores com razão Mg:Si de 1:0 e 4:1, que apresentaram maior grau de conversão de metano, sugerindo que a reação de OCM é favorecida neste suporte. Por outro lado, nos sólidos com razão Mg:Si de 1:1, 1:4 e 0:1 a fase SiO₂ (quartzo sintético) é formada e está relacionada a uma baixa conversão de metano.

Os resultados obtidos com a equação para o cálculo da conversão de metano, encontrada neste trabalho, foram bastante próximos para dados obtidos na literatura, validando assim, a equação.

Na otimização, o valor da função desejabilidade foi de 1,0, considerado como um valor excelente. O catalisador ótimo obtido deve conter 4,3% de Li, 7,4% de Mn e suporte 4,3Mg:1Si. Neste ponto as respostas seriam de 10% de conversão de metano, 40% de seletividade a C₂ e 40 mmol h⁻¹ m⁻² de atividade areal.

A seletividade a C₂ é favorecida com o aumento do teor de Li de 1 para 5% em peso de catalisador e com o aumento do teor de Mn de 4 para 16% em peso de catalisador no suporte 1Mg:4Si, mas é diminuída com o aumento do teor de Mn de 4 para 16% em peso de catalisador no suporte 4Mg:1Si, mostrando que as diferentes fases formadas com a variação dos teores de Li e Mn podem favorecer ou não a seletividade a C₂.

A razão Mg:Si e os teores de Mn e Li estão diretamente relacionadas e influenciam a o rendimento a C₂ na reação de OCM.

O aumento do teor de Mn, Li e MgO nos catalisadores após a reação de OCM provocam uma diminuição da área superficial BET. Na área antes da reação apenas a razão Mg:Si influencia significativamente.

Os catalisadores Li-Mn/MgO-SiO₂ preparados e testados neste trabalho são estáveis nas condições da reação de OCM por um período maior que 24h. Já os catalisadores de Li/MgO-SiO₂ [30] após 2 h sob as condições de reação inicia-se uma diminuição da conversão de metano. Assim, fica sugerido que o manganês é um fator determinante para a estabilidade dos catalisadores para a reação de OCM.

5.2 - Sugestões

Realizar análises quantitativas de difração de raios-X para quantificar as fases formadas e assim poder afirmar quais delas influenciam na conversão de metano, seletividade e rendimento a C_2 , e área BET.

Propõe-se um estudo mais detalhado da seletividade a C_2 , realizando ensaios com conversão de metano constante para poder avaliar e otimizar este fator.

Fazer análises químicas para verificar se com o método empregado para a preparação dos suportes, coprecipitação, está se conseguindo obter as razões Mg:Si desejada.

Estudar a influência de algumas condições da reação de OCM, tais como temperatura de reação e ativação do catalisador, tempo espacial, razão de alimentação $N_2/CH_4/O_2$ e posição do catalisador no reator.

Capítulo 6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Oliveira, A.P. - O gás natural: uma energia civilizante? - Editora: Fundação Alexandre de Gusmão, IPRI - Brasília - 1988.
- [2] The Merk Index - Published by Merk Research Laboratories Division of Merk & Co. Inc. Whitehouse, station, NJ, ed. 12, 1996
- [3] Fox, J. M. - The different catalytic routes for methane valorization: an assessment of processes for liquid fuels - Catal. Rev. - Sci. Eng., V. 35 (2), p. 169-212, 1993.
- [4] Rostrup-Nilsen, J. R. - Catalysis and large-scale conversion of natural gas - Catalysis Today, V. 21, p. 257-267, 1994.
- [5] Lee, J. S., Oyama, S. T. - Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons - Catal. Rev.-Sci. Eng., V. 30 (2), p. 249-280, 1988.
- [6] Keller, G. E., Bhasin, M. M. - Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane - Jornal of Catalysis, V. 73, p. 9-19, 1982.
- [7] Dautzenberg, F. M., Schlatter, J. C., Fox, J. M., Rostrup-Nilsen, J. R., e Chistiansen, L. J. - Catalyst and reactor requirements for the oxidative coupling of methane - Catalysis Today, V. 13, p. 503-509, 1992.
- [8] Shischak, E. V., Kazi, M. S., Dzikh, I. P., Abadjev, S. S., Shevchuk, V. U. - Oxidative coupling of methane on alkali metal-containing catalysts - React. Kinet. Catal.Lett., V. 61 (1), p. 83-89, 1997.
- [9] Burch, R., Chalker, S., Squire, G. D. e Tsang S. C. - Oxidative coupling of methane over manganese oxide catalysts - Jornal of Chemistry Society Faraday Translation, V. 86 (9), p. 1607-1614, 1990.

- [10] Chan, T. K., Smith, K. J. - Oxidative coupling of methane over cobalt-magnesium and manganese-magnesium mixed oxide catalysts - Applied Catalysis, V. 60, p. 13-31, 1990.
- [11] Sofrano, J. A., Leornado, J. J., Jones, C. A., Gaffney, A. M., Withers, H. P. - Catalytic oxidative coupling of methane over sodium-promoted Mn/SiO₂ and Mn/MgO - Catalysis Today, V. 3, p. 127 - 135, 1988.
- [12] Martin, G. A., Turlier, P., Ducarme, V., Mirodatos, C., Pinabiau, M. - Beneficial effect of silica addition to Li/MgO catalysts used for the oxidative coupling of methane - Catalysis Today, V. 6, p. 373 - 380, 1990.
- [13] Baronetti, G. T., Scelza, O. A., Castro, A. A. - Structure of unpromoted and alkali-metal promoted MnO_x-based catalysts for oxidative coupling of methane - Applied Catalysis, V. 61, p. 311 - 328, 1990.
- [14] Sofrank, J. A., Leonard, J. J., Jones, C. A. - The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons - Jornal of Catalysis, V. 103, p. 302 - 310, 1987.
- [15] Vislovskii, V. P., Baidikova, I. V., Mamedov, E. A., Rizauev, R. G. - Promoting effect of alkali oxides on Bi-Mn catalysts activity in oxidative coupling of methane - React. Kinet. Catal. Lett., V. 47 (2), p 193 - 197, 1992.
- [16] Machocki, A., Denis, A., Borowiecki, T., Barcicki, J. - Promotion of methane conversion catalysts into higher hydrocarbons - Applied Catalysis, V. 72 (2), p 283 - 295, 1991.

- [17] Parida, K. M., Rao, S. B. - Oxidative coupling of methane over MnO/NaCl/MgO catalysts - Indian Journal of Chemistry, V. 30A, p. 428 - 431, 1991.
- [18] Choudhary, V. R., Rane, V. H., Pandit, M. Y. - Comparison of alkali metal promoted MgO catalysts for their surface acidity/basicity and catalytic activity/selectivity in the oxidative coupling of methane - Jornal Chem. Tech Biotechnol., V. 68, p. 177 - 186, 1997.
- [19] Jianjun, Z., Xiangguong, Y., Yingli, B., Kaiji, Z. - Role of Li-Mn-MgO catalysts for oxidative coupling of methane - Catalysis Today, V. 13, p. 555 - 558, 1992.
- [20] Kim, S. C., Kim, S. J., Yu, E. Y. - The effect of alkali metal salts on ZnO/ α -Al₂O₃ and MnO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane - Applied Catalysis A: General, V. 150, p. 63 - 76, 1997.
- [21] Pak, S., Lunsford, J. H. - Thermal effects during the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts - Applied Catalysis, V. 168, p. 131-137, 1998.
- [22] Golpasha, R. D., Karami, D., Ahmadi, R., Bagherzadeh, E. - Kinetics and mechanism of oxidative coupling of methane over sodium-manganese oxide catalyst - Chem. Eng. Technol., V. 16, p. 62 - 67, 1993.
- [23] Baldwin, T. R., Burch, R., Crabb, E. M., Squire, G. D., Tsang, S. C. - Oxidative coupling of methane over chloride catalysts - Applied Catalysis, V. 56, p 219 - 229, 1989.

- [24] Qiu, X., Zhu, Q., Wong, N., Tin, K. - Catalytic contribution of reactor wall materials on oxidative coupling of methane - J. Chem. Tech. Biotechnol., V. 65, p. 380 - 384, 1996.
- [25] Copacioppo, R. C., Formigari, C. R. - Planejamento de experimentos avançado - Unicamp, p. 1 - 15, 1997.
- [26] Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E - Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora da UNICAMP, p 133, 1996.
- [27] Box, G.E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S. - Statistic for Experimenters - Wiley, N. York, 1978.
- [28] Morgan, S. L., Deming, S. N. - Experimental desing: a chemometric approach - Elsevier, p. 253-260, 1987.
- [29] BORWIN™, Borwin the Intuitive Chromatography Software, Release 1.21, JMBS Developpements, France, 1994.
- [30] Martin, E. - Reação de acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂ - Tese de mestrado, Unicamp, 1997.
- [31] Cotton, F. A., Wilkinson, G. - Advanced Inorganic Chemistry - V. 2, 1972.
- [32] Boudart M., Djega-Mariadassou G. - "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reations, Princeton Press, Princeton, N. J., 1994.
- [33] Statistica™ - Statistica for Windows, releasase 5.0 - 1995.

[34] Greenwood N. N., Earnshaw A. - Chemistry of the elements - Pergamnon Press, 1984.

[35] Akhnazarova S. & Kafarov V. - Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering, Mir Publishers, Moscow, p. 200-206, 1982

ANEXOS

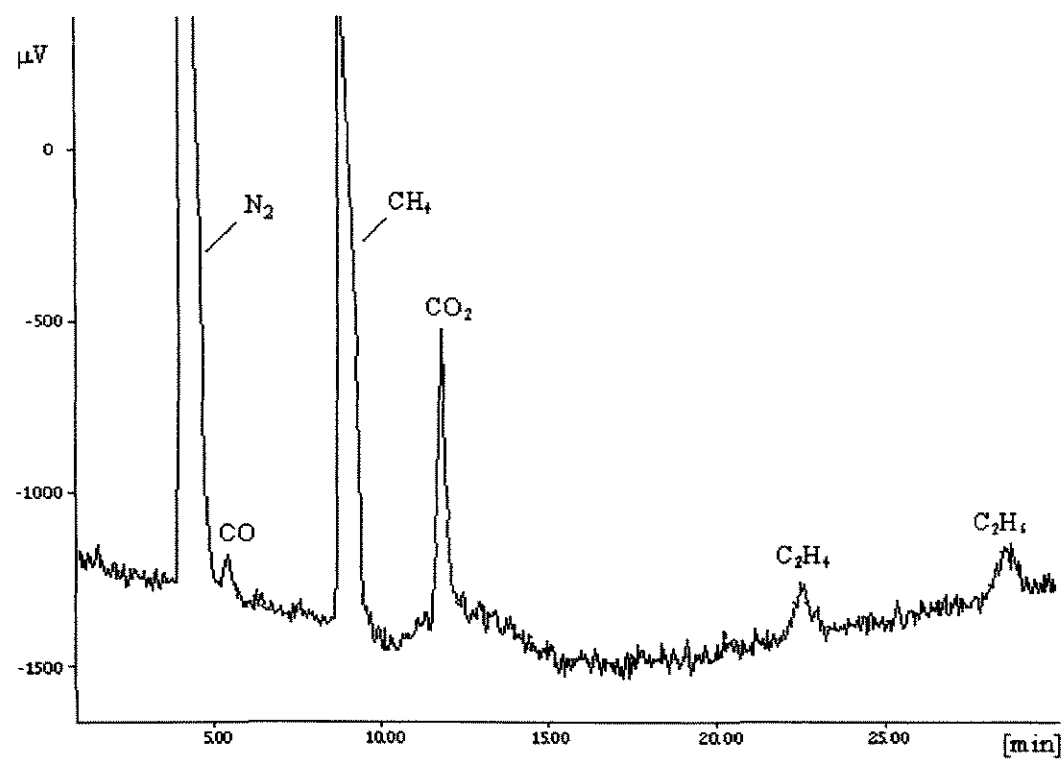


Figura 20 - Cromatograma típico da reação de OCM.

Tabela 14 - Ângulos 2θ , intensidades relativas dos principais planos de difração de raios-X, principais planos de difração, estrutura e parâmetros de rede dos materiais estudados segundo JCPDS (Joint Committee of power Diffraction Standards).

Sólido	2θ	Intensidade [%]	hkl	Estrutura	Parâmetros de rede
SiO ₂ Quartzo sintético	20,9	16	100	Hexagonal	a = 4,913 c = 5,405
	26,6	100	101		
	36,5	9	110		
	39,5	8	102		
	42,4	6	200		
	45,8	4	201		
	50,1	13	112		
	59,9	9	211		
	67,7	6	212		
	68,1	7	203		
Li ₂ Si ₂ O ₅	16,4	8	110	Ortorombica	a = 5,80 b = 14,66 c = 4,806
	23,8	60	130		
	24,2	50	040		
	24,8	100	111		
	30,8	12	200		
	37,4	30	002		
	38,2	8	221		
	39,1	14	151		
	44,0	8	241		
	46,0	12	170		
Li ₃ MnO ₄	16,2	30	010	Ortorombica	a = 5,8 b = 14,66 c = 4,806
	21,5	90	110		
	22,9	100	101		
	24,3	60	011		
	28,1	50	111		
	32,8	50	210		
	33,0	30	020		
	36,3	40	002		
	37,6	30	211		
	37,9	20	021		
(Mn,Mg) ₂ (Si ₂ O ₆)	27,8	100	220	Monocíclica	a = 9,739 b = 8,939 c = 5,260
	29,5	90	221		
	30,6	80	311		
	30,7	90	310		
	34,8	30	131		
	36,0	40	002		
	42,1	30	331		
	44,2	25	141		
	56,5	40	531		
	67,2	30	542		
Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	18,8	100	111	Cúbica	a = 8,1616
	36,5	45	311		
	38,2	7	222		
	44,4	56	400		
	48,6	9	331		
	58,7	19	511		
	64,5	31	440		
	67,9	12	531		
	81,7	7	444		
	84,7	6	551		

Sólido	2 θ	Intensidade [%]	hkl	Estrutura	Parâmetros de rede
Li ₂ SiO ₃	18,9	100	110	ortorombica	a = 5,43 b = 9,41 c = 4,66
	26,9	20	111		
	33,0	90	200		
	38,5	17	201		
	51,5	8	310		
	55,5	8	222		
	58,9	40	330		
	59,2	40	003		
	72,8	8	332		
	75,8	6	421		
Mn _{44,10} Si _{8,90}	41,6	94	217	Romboédrica	a = 10,8705 c = 19,1799
	41,8	100	315		
	42,9	82	232		
	44,1	57	410		
	45,2	51	045		
	45,6	63	128		
	46,1	47	324		
	46,4	34	413		
	48,1	15	139		
	48,4	24	101		
	51,6	17	241		
Mn ₂ O ₃	23,1	18	211	Ortorombica	a = 9,4161 b = 9,4237 c = 9,4051
	32,9	100	222		
	38,2	11	400		
	45,1	9	323		
	49,3	10	413		
	55,1	127	044		
	64,1	4	145		
	65,7	11	622		
	67,4	3	631		
	69,1	3	444		
MgMnSi ₂ O ₆	22,1	10	211	Ortorombica	a = 18,381 b = 8,878 c = 5,226
	22,1	10	220		
	28,1	100	420		
	28,1	100	221		
	28,9	10	600		
	30,2	10	321		
	30,2	60	610		
	35,8	10	202		
	62,1	11	[1031]		
	62,8	11	[060]		
MnMn ₆ SiO ₁₂	25,5	7	213	Tetragonal	a = 9,4207 c = 18,685
	33,0	100	224		
	38,2	14	400		
	38,5	6	008		
	42,0	5	316		
	42,2	10	325		
	55,1	14	440		
	55,4	40	408		
	65,8	18	624		
	66,3	14	2212		
	69,3	6	448		

Sólido	2 θ	Intensidade[%]	hkl	Estrutura	Parâmetros de rede
MgO	36,9	4	111	Cúbica	a = 4,2112
	42,9	100	200		
	62,3	39	220		
	74,7	5	311		
	78,6	10	222		
	17,3	26	020		
Mg ₂ SiO ₄	22,9	69	021	Ortorombica	a = 4,76 b = 10,20 c = 5,99
	32,3	53	130		
	35,7	73	131		
	36,5	100	112		
	39,7	59	122		
	40,0	33	140		
	41,8	15	211		
	52,3	60	222		
	61,9	27	004		
MgSiO ₃	62,8	30	062	Ortorombica	a = 18,23 b = 8,84 c = 5,19
	28,1	100	420		
	30,3	16	321		
	31,1	55	610		
	35,3	25	131		
	36,0	18	202		
	36,3	18	430		
	42,7	12	630		
Li ₂ CO ₃	43,1	12	322	Monocíclica	
	31,8	100			
	21,9	90			
	30,6	80			
	37,0	40			
	34,1	30			
	29,5	30			
	36,0	20			
	48,7	20			
	59,7	10			