

[REDACTED]

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATIVIDADE CATALÍTICA DE $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
NA DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL

[REDACTED]

VIMÁRIO SIMÕES SILVA

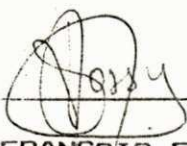
SETEMBRO - 92

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

[REDACTED]

ATIVIDADE CATALÍTICA DE $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
NA DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM 30/09/1992



MICHEL FRANÇOIS FOSSY

Prof. Orientador

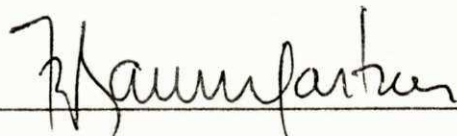
UFCC



RAMDAYAL SWARNAKAR

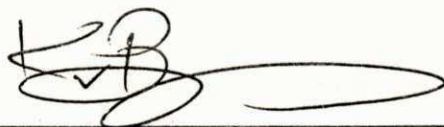
Prof. Co-Orientador

UFCC



JOÃO BATISTA BAUMGARTNER

Examinador



KEPLER BORGES FRANÇA

Examinador

UFCC

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

DIGITALIZAÇÃO:

SISTEMOTECA - UFCC

UFCC

VIMARIO SIMOES SILVA

ATIVIDADE CATALITICA DE $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
NA DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de mestre em Ciências.

Area de Concentração : Operações e Processos

MICHEL FRANÇOIS FOSSY

- Prof. Co-Orientador -

RAMDAYAL SWARNAKAR

- Prof. Orientador -

DEDICATÓRIA

A meus pais, VICENTE (in memorian) e MARIA DO CARMO,
pelo amor e incentivo na vida profissional, aos irmãos,
amigos e minha esposa MARIA JOSÉ.

A G R A D E C I M E N T O S

Aos professores MICHEL FRANÇOIS FOSSY e RAMDAYAL SWARNAKAR pela Orientação e Co-Orientação neste trabalho.

A Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do professor, KEPLER B. FRANÇA.

Ao professor MIGUEL JAFELLICI JÚNIOR, do Instituto de Química da UNESP - ARARAQUARA/SP, pelas análises de área específica.

Aos funcionários da Coordenação de Pós-Graduação, MARIA JOSÉ BEZERRA CAVALCANTI e MARICÉ FERREIRA DA SILVA.

"Enfim, agradeço a todos aqueles que acreditaram e acreditam em mim."

ABSTRACT

The catalytic activity of an oxide can be modified when supported or mixed with another oxide. In the present work the catalytic activity of chromium oxide supported or mixed with titanium oxide in different proportions has been studied. Eight samples of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalysts with mass compositions 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 90:10 and 100:0, respectively were prepared. The method of impregnating chromium (III) nitrate solution on titanium oxide was used. The precursor was calcined at 450, 600 and 700 $^{\circ}\text{C}$ for 5 hours. The catalytic activities had been measured in terms of dehydrogenation of isopropanol in a continuous flow isothermic reactor at atmospheric pressure.

It has been observed that (i) The activity of the catalysts remained constant for 26 hours of continuous use, (ii) There was been external mass diffusion of the reactant for time factor having values higher than 3.0 g.h.mol^{-1} , (iii) The catalytic activity increased proportionally with the partial pressure of isopropanol., (iv) The average apparent energy of activity is 20 Kcal.mol^{-1} , (v) The activity decreased while increase the catalyst calcination temperatures in the range of 450 to 700 $^{\circ}\text{C}$, (vi) The activity in terms of $\text{mol.h}^{-1}.\%$ of Cr^{-1} increased till 25 % of chromium mixed on TiO_2 and remained constant for the values higher than 25 %, (vii) The specific surface areas of the catalysts $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ of compositions: 10:90, 20:80, 60:40, 80:20 and 100:0 were found to be 6.0, 6.6, 10.0, 12.0 and 14.0 respectively, (viii) The X-Ray analysis results do not show the presence of new phase.

R E S U M O

A atividade catalítica de um óxido pode ser modificado quando suportado ou misturado sobre outro óxido. No presente trabalho é estudada a variação da atividade catalítica do óxido de cromo suportado sobre óxido do titânio em teores diferentes. São preparados oito amostras de catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições mássicas de 100:00, 80:20, 60:40, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 e 0:100 respectivamente, usando-se o método de evaporação de solução de nitrato de cromo (III) sobre o óxido do titânio. O precursor foi calcinado à 450, 600 e 700°C, durante 5 horas. As atividades catalíticas são medidas em termos de desidrogenação do isopropanol num reator de fluxo contínuo, isotermico e a pressão atmosférica.

Observou-se: (i) A atividade constante durante 26 horas de uso contínuo do catalizador (ii) Um efeito de difusão de massa externa para os fatores de tempo maiores do que $3,0 \text{ g.h.mol}^{-1}$; (iii) O aumento proporcional de atividade com a pressão parcial do isopropanol; (iv) A energia de ativação aparente de 20 KCal.mol^{-1} ; (v) A diminuição de atividade com aumento da temperatura da calcinação na faixa de 400 a 700°C; (vi) Um aumento de atividade ($\text{mol.h}^{-1}.\text{g do Cr.}^{-1}$) até 25% de cromo suportado sobre TiO_2 , permanecendo, depois constante para os teores de cromo maiores do que 25%; (vii) Áreas específicas de 6,6, 6,0, 10,0, 12,0 e 14,0 m^2/g para os catalisadores de composição mássica 10:90, 20:80, 60:40, 80:20 e 100:00 respectivamente e (viii) Pelas análises de raios-X, a não existência de nova fase.

I N D I C E

LISTA DE SÍMBOLOS	I
LISTA DE TABELAS	II
LISTA DE FIGURAS	IV
1. INTRODUÇÃO	06
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1. INFLUÊNCIA DOS FATORES EXTERNOS SOBRE ATIVIDADE CATALÍTICA	10
2.2. DESIDROGENAÇÃO DE ALCÓOIS SOBRE METAIS E ÓXIDOS ME- TÁLICOS	12
2.3. MECANISMO DA DESIDROGENAÇÃO	13
2.4. Cr_2O_3 COMO CATALISADOR DE DESIDROGENAÇÃO	16
2.5. INFLUÊNCIA DA CARGA DE CROMO SUPORTADO NA ATIVIDADE CATALÍTICA	17
2.6. SUPORTE DE CATALISADORES	18
3. SISTEMA E MTODO EXPERIMENTAL	22
3.1. SISTEMA EXPERIMENTAL	22
3.1.1. REATOR	22
3.1.2. ALIMENTAÇÃO	22
3.1.3. MEDIÇÃO E CONTROLE DE TEMPERATURA	23
3.1.4. COLETA E MEDIDA DOS PRODUTOS	23
3.1.5. ANÁLISE DOS PRODUTOS CONDENSÁVEIS PELO MTODO DE CROMATOGRÁFIA GASOSA	23
3.1.6. MATERIAL UTILIZADO	24

3.2. MTODO EXPERIMENTAL	24
3.2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	24
3.2.2. PREPARO DO REATOR	26
3.2.3. ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES	27
3.2.4. ATIVIDADE DOS CATALISADORES	28
3.2.5. TESTE DE ESTABILIDADE	28
3.2.6. TESTE DE DIFUSÃO EXTERNA	28
3.2.7. TESTE DE TEMPERATURA DE REAÇÃO	29
3.2.8. TESTE DA PRESSÃO PARCIAL DO ISOPROPANOL	29
3.2.9. TESTE DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	30
3.2.10. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	30
3.2.10.1. MEDIDA DA ÁREA ESPECÍFICA PELO MTODO	
DO VOLUMTRICO DE ABSORÇÃO DE N ₂ ...	31
3.2.10.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. ESTABILIDADE	33
4.2. EFEITO DE DIFUSÃO EXTERNA	33
4.3. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO CROMO Cr ₂ O ₃ /TiO ₂	34
4.4. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DO ISOPROPANOL NA	
ALIMENTAÇÃO	35
4.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	36
4.6. EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	37
4.7. ÁREA ESPECÍFICA PELO MTODO VOLUMTRICO DE	
ABSORÇÃO DO N ₂	38
4.8. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	39

5. CONCLUSÕES	40
6. SUGESTÕES	42
7. TABELAS	43
8. FIGURAS	56
9. REFERÊNCIAS	77
10. APÊNDICE	84

LISTA DE SÍMBOLOS

- dp - diámetro da partícula (nm)
- D - grau de dispersão (%)
- Ea - energia de ativação (Kcal/mol)
- Fm - fluxo de alimentação (ml/h)
- f - fração molar do isopropanol na alimentação
- n - número de moles de H₂
- N - número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)
- Sg - Área superficial por unidade de massa do catalisador (m²/g)
- T - temperatura absoluta (Kelvin)
- T' - temperatura da reação (°C)
- T'' - temperatura de calcinação (°C)
- t - tempo de evolução do gás H₂ até um volume V no bolhómetro em (s.)
- V₀ - velocidade de reação moles/h.g.cat.)
- V - volume de hidrogênio gasoso produzido durante a reação em (ml/s.)
- Vm - volume da monocamada por unidade de massa do catalisador (m³/g)
- X - conversão percentual da desidrogenação do isopropanol (%)
- w - massa do catalisador (gramas)
- x - área da monocamada para uma molécula do adsorbato (N₂) = $16,2 \times 10^{-4}$ cm²

LISTA DE TABELAS

- TABELA 01 - Tipos de catalisadores promotores e suportes usados em algumas reações catalíticas.
- TABELA 02 - Propriedades de um catalisador de níquel suportado em SiO_2 .
- TABELA 03 - Conversão percentual da desidrogenação em função do tempo de reação.
- TABELA 04 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20).
- TABELA 05 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (100:00).
- TABELA 06 - Variação da velocidade de reação da desidrogenação do isopropanol, em função da composição do cromo no catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.
- TABELA 07 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, em função da fração molar do reagente.
- TABELA 08 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de reação.
- TABELA 09 - Logaritmo velocidade inicial de desidrogenação do isopropanol em função do inverso da temperatura para cálculo da energia de ativação.
- TABELA 10 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de calcinação.
- TABELA 11 - Resultados das medidas de área específica efetuadas em catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ através da adsorção de N_2 , calcinados à 450°C .

TABELA 12 - Posição das linhas de difração de raios-X para catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (10:90) e identificação das fases presentes.

TABELA 13 - Posição das linhas de difração de raios-X para catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (30:70) e identificação das fases presentes.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 01 - Sistema do reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo.
- FIGURA 02 - Cromatogramas padrão da acetona e do isopropanol
- FIGURA 03 - Cromatogramas dos produtos condensáveis de reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da temperatura de reação.
- FIGURA 04 - Cromatogramas dos produtos condensáveis de reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da temperatura de reação.
- FIGURA 05 - Cromatogramas dos produtos condensáveis de reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da temperatura de reação.
- FIGURA 06 - Cromatogramas dos produtos condensáveis de reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da temperatura de reação.
- FIGURA 07 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20) de composição mássica.
- FIGURA 08 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20).
- FIGURA 09 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (100:00).
- FIGURA 10 - Variação da velocidade de desidrogenação do isopropanol, em função da porcentagem do cromo, no $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

FIGURA 11 - Variação da velocidade de desidrogenação do isopropanol, em função da porcentagem do cromo, no $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

FIGURA 12 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da composição do reagente.

FIGURA 13 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de reação.

FIGURA 14 - Logaritmo velocidade inicial de desidrogenação do isopropanol em função do inverso da temperatura para cálculo da energia de ativação.

FIGURA 15 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de calcinação.

FIGURA 16A- Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 10:90, calcinado a 450°C.

FIGURA 16B- Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 10:90, calcinado a 450°C.

FIGURA 16C- Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 10:90, calcinado a 450°C.

FIGURA 17A- Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 30:70, calcinado a 450°C.

FIGURA 17B- Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 30:70, calcinado a 450°C.

FIGURA 17C- Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 30:70, calcinado a 450°C.

1. INTRODUÇÃO

A catálise é a chave das grandes expansões nas modernas indústrias químicas e petrolíferas. Cerca de 90% dos processos químicos e acima de 20% de todos os produtos manufaturados, empregam fases catalíticas. Produtos como ácido sulfúrico, amônia, óleos comestíveis, hidrocarbonetos aromáticos, acetáldo, borracha sintética e plásticos, são atualmente obtidos a partir de processos catalíticos. Do mesmo modo, o refino de petróleo, consiste quase que inteiramente de uma série de processos catalíticos, como craqueamento, reforma, dessulfurização, isomerização, polimerização e alquilação.

Os objetivos das indústrias de catalisadores, projetados até o ano 2000, estão refletidos nas linhas básicas e pesquisas dos núcleos mais atuantes e avançados em estudos sobre catálise. Um esforço considerável vem sendo desenvolvido em pesquisas relacionadas a catálise, visando reduzir o empirismo e estabelecer uma teoria científica capaz de prever e projetar o catalisador mais adequado a cada reação. Este conhecimento fundamental vem sendo acumulado, principalmente devido aos estudos referentes as características químicas, físicas e texturais das superfícies dos catalisadores.

A síntese de novos catalisadores ou o aprimoramento de catalisadores conhecidos constitui a meta principal das atividades de pesquisa relacionadas a catálise. Novos desenvolvimentos em catalisadores vem aumentando enormemente rendimentos e seletividades para produtos desejados com a

possibilidade de estruturar catalisadores para atuar de modo específico em síntese de diferentes produtos.

Um catalisador específico para uma dada reação química, deve ser seletivo, ativo, estável em relação as condições do processo e à natureza do reagente e possuir vida útil longa. Da imensa quantidade de catalisadores, só uma pequena parte é constituída por uma substância pura. A maioria, tem na sua composição outras substâncias que dão maior estabilidade térmica, seletividade e atividade, enquanto outros catalisadores são depositados sobre materiais inertes, permitindo uma melhor distribuição do componente ativo sobre uma superfície (1).

IPATIEFF (2,3) foi o primeiro pesquisador a estudar a desidrogenação de álcoois, e tomou como base em seus estudos os álcoois metílicos, etílico, isobutílico e iso-amílico, obtendo os compostos carbonílicos, usando com catalisador ferro a 560 e 700°C. O mesmo autor (4) verificou que para desidrogenação de álcoois, o zinco e suas ligas com cobre e óxido de cobre são bons catalisadores. SABATIER e SENDERENS (5) sugeriram o cobre.

Metais como: cobre, cobalto, níquel, ferro, platina e paládio são catalisadores de desidrogenação. Nos trabalhos de desidrogenação, muitos catalisadores constituídos por óxidos metálicos foram sugeridos.

Dos álcoois estudados o metanol é o mais difícil de ser desidrogenado. Para isto, usa-se catalisadores de baixa superfície específica para formação de um menor número de

compostos secundários. Nesta reação é usada prata como catalisador, mas é envenenado pelo $\text{Fe}(\text{Co})_2$ contido no metanol. Segundo GERLOGG (6), este veneno pode ser eliminado pela destilação do metanol cru.

O isopropanol, etanol e butanol são os alcoois mais citados na literatura. Para sua desidrogenação, os catalisadores mais utilizados são os metais e suas ligas.

O laboratório de catálise do DEQ/UFPb, vem desenvolvendo pesquisas sobre preparação de catalisadores de óxidos metálicos, tomando como modelo a reação de desidrogenação do isopropanol. Pesquisas com Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , CuO tem sido realizadas na forma de catalisadores mistos, para avaliar efeitos sobre: métodos de preparação, temperatura de calcinação (07), efeito de composição (08) e influência de difusão externa de massa (09). Neste sentido, dando continuidade as pesquisas, procuramos estudar o sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

No presente trabalho estuda-se a atividade catalítica dos óxidos mistos de cromo e titânio. Para preparação destes catalisadores em várias composições, foi escolhido o método da evaporação do solvente, e, num reator tubular de leito fixo, à pressão atmosférica, investigado a influência de fatores como:

- Estabilidade
- Difusão externa de massa
- Composição do cromo no $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- Temperatura de calcinação
- Pressão parcial do isopropanol na alimentação
- Temperatura de reação.
- Foram efetuadas medidas de difração de raios-X e área específica para interpretação dos dados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Influência dos Fatores Externos sobre atividade catalítica

Muitos fatores influem na atividade catalítica, tais como: temperatura de reação; pressão parcial do reagente; método de preparação, temperatura de calcinação, tempo de calcinação, área específica, diâmetro dos poros e composição do catalisador entre outros (10).

Para obter informação como estes fatores influem na atividade catalítica, não é tão simples como pode parecer. A principal dificuldade é manter as variáveis constantes para estudar uma delas.

Observa-se que, em temperaturas mais elevadas o catalisador é normalmente mais ativo no início da reação. No entanto, o decréscimo da atividade com o tempo é muito maior em altas temperaturas do que em baixas temperaturas (11). Na desidrogenação de álcoois um aumento na temperatura corresponde a um aumento na conversão. Se estivermos interessados num produto, atingiremos um máximo de rendimento a uma dada temperatura, e a partir deste ponto haverá formação de produtos secundários.

A superfície catalítica disponível aos reagentes gasosos é de grande importância na escolha de material que tem que funcionar como catalisador para reações heterogêneas. Para um dado catalisador, quanto maior for a superfície disponível

para os reagentes, maior será a conversão em produtos. Certos catalisadores apresentam superfície heterogênea. Independente dessa heterogeneidade, o efeito prático é tornar certas áreas do catalisador mais ativas do que outras. Neste caso, a atividade não é proporcional a superfície, mas depende da maneira como ela é distribuída, sobre a área de superfície. Apesar da existência dessas superfícies heterogeneas, existem catalisadores em que a atividade, a área e para o qual certa heterogeneidade local é somente uma pequena porção de toda a superfície quimicamente ativa.

Um suporte pode aumentar a área superficial e conseqüentemente aumentar a atividade do catalisador por unidade de massa. Por isso, a área da superfície é de grande importância no desempenho do catalisador.

Tão importante quanto a área superficial, é a estrutura do poro. Apesar de contribuir para a área superficial, deve ser estudada separadamente, devido às técnicas de preparação do catalisador. A distribuição do tamanho dos poros pode ser tal que parte da superfície do catalisador não seja ativa a moléculas de grande diâmetro. Este fato pode restringir a atividade, por impedimento de difusão dos reagentes na estrutura interna do poro. Por isso é vantajoso conhecer a estrutura dos poros do catalisador.

A temperatura de calcinação também influi na atividade catalítica. Como no caso de catalisadores de craqueamento, onde existe um compromisso entre a concentração de água residual e a

atividade do catalisador, é de se esperar, que, para cada tipo de catalisador, deva existir uma temperatura ótima de calcinação. MARTINS, R.L., et alii (11) estudaram a influência da temperatura de calcinação de alumina na reação de desidratação de etanol e concluíram que um aumento na temperatura de calcinação diminui a área específica e, conseqüentemente a atividade catalítica diminui.

Outro fator que influi na atividade de um catalisador é a pressão dos reagentes. SWARNAKAR, R., FOSSY, M.F. (12) observaram que na desidrogenação catalítica do isopropanol usando um catalisador de CuO - ZnO na composição 30:70 mássica, variando-se a composição molar da mistura isopropanol-acetona, a atividade diminui linearmente com o aumento da pressão parcial da acetona.

A temperatura de ativação de catalisadores, também está ligado com a atividade catalítica. BALAZ, (13) estudou a influência da temperatura de ativação num catalisador de sulfeto de cobre e ferro na decomposição do isopropanol e verificou que o aumento na temperatura de ativação causa aumento na atividade.

2.2. Desidrogenação de álcoois sobre metais e óxidos metálicos

Os primeiros estudos da desidrogenação catalítica de álcoois foram efetuados por IPATIEFF (02, 03, 04), que utilizou os álcoois metílico, etílico, isobutílico e iso-amílico, obtendo os compostos carbonicos, usando ferro como catalisador, a temperatura entre 560 e 700°C. O mesmo autor verificou que o

zincos e suas ligas com cobre e óxido de cobre são ótimos catalisadores para desidrogenação. SABATIER e SENDERENS (05) sugeriram o cobre.

Em diversos trabalhos sobre desidrogenação de álcoois, muitos óxidos metálicos foram sugeridos, como por exemplo: Cobre, prata, cobalto e o zinco (14); óxidos co-precipitados com amônio a partir de solução de nitrato de níquel e de cobre (15); cobre ou seus óxidos, sobre suportes (16).

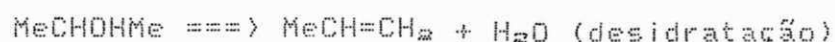
Na desidrogenação do metanol, dos álcoois, o mais difícil de ser desidrogenado, são utilizados catalisadores como, $Ag/Al_2O_3 - SiO_2$ (17); óxidos de molibdênio e ferro a $500^\circ F$ (18). Atualmente o molibdato de ferro se apresenta como o mais ativo e seletivo (19).

Na literatura encontramos uma série de catalisadores que são utilizados na desidrogenação do ciclo hexanol. FRIDMAR, V.Z., et alii (20) estudaram as propriedades catalíticas e estruturas do CuO/Cr_2O_3 e verificaram que durante a síntese do catalisador houve a formação de uma fase ($CuCrO_4$) que é um precursor de maior atividade por sítio nesta reação. Outros catalisadores mistos tem grande aplicação neste tipo de reação. Estes catalisadores incluem o CuO com óxidos de Mg (21), Zn (22), Al (23).

2.3. Mecanismo da Desidrogenação

Quando se deseja estudar catalisadores, a reação de decomposição do isopropanol é muito usada como modelo. Isto

porque, existe duas possibilidades para essa decomposição, que são.



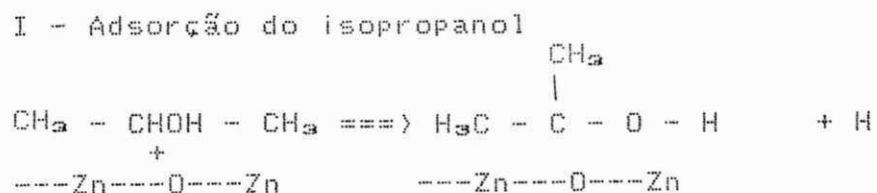
A reação numa superfície catalítica envolve uma série de etapas, das quais, só uma será o passo mais lento, e, portanto, o passo controlador da velocidade da reação.

A desidrogenação do isopropanol consiste dos seguintes passos:

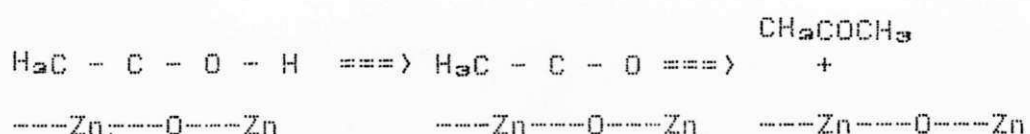
- I - Adsorção do isopropanol
- II - Reação da superfície
- III - Dessorção dos produtos

Na desidrogenação do isopropanol, o passo controlador da velocidade, é a dessorção da acetona (24).

O mecanismo das reações depende do catalisador empregado. Na desidrogenação do isopropanol sobre o ZnO, KRYLOV (25) sugeriu o mecanismo:

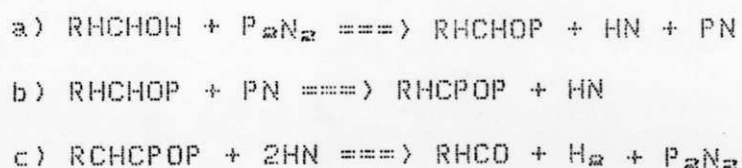


II - Dessorção da Acetona



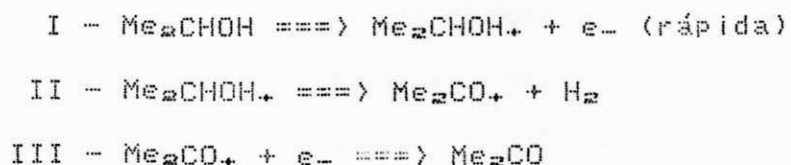
Neste mecanismo a energia de ativação para a desorção do H_2 é menor que a de desorção da acetona.

BALANDIN (26) sugeriu um mecanismo no qual há interação de quatro átomos de catalisador com uma molécula de álcool. Para um álcool genérico e um catalisador no qual P e N representam átomos de diferentes atividades, tem-se:



Neste mecanismo, a etapa que envolve maior barreira energética é a quebra da ligação C - H. Existe uma ligação com os centros P e N.

ZNABROVA (27) propôs o mecanismo:



RAMASWANY (28), desidrogenando isopropanol sobre ZnO, conclui que a desorção da acetona é predominante.

GARCIA DE LA BANDA (29) propôs um mecanismo para o

isopropanol sobre Cr_2O_3 , no qual o álcool é adsorvido sobre dois sítios ativos do catalisador e no qual o passo determinante é o rompimento da ligação C - H, semelhante ao de BALANDIN.

2.4. Cr_2O_3 como catalisador de desidrogenação

O óxido de cromo (Cr_2O_3) utilizado como catalisador pode ser obtido do nitrato de cromo, acetato de cromo, cloreto de cromo, sulfato de cromo, conhecido como anidrido ácido de cromo. Um problema associado com sua obtenção é a volatilidade do cromato ou a do anidrido ácido de cromo.

O Cr_2O_3 é bastante utilizado como catalisador e também como suporte. Vários trabalhos tem sido publicados acerca deste óxido. Uma das reações onde ele é bastante utilizado é a desidrogenação de álcoois, sendo também usado em reações de desidratação de álcoois e oxidação.

BASTOS, M.M. (28) estudou a atividade do $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ na desidrogenação do isopropanol e concluiu que a influência do Cr_2O_3 , produziu um aumento da área específica.

WELDON, J. and SENKAN, S.M., (30), estudou a oxidação do CH_3Cl catalisada pela Cr_2O_3 comercial e verificou o desempenho deste catalisador na reação. Baseado em dados experimentais, concluiu que a velocidade da reação é independente da concentração do oxigênio mas é função da concentração do CH_3Cl .

Portanto, são nas reações de desidrogenação de álcoois onde encontram-se o maior número de trabalhos publicados

utilizando o óxido de cromo como catalisador.

A desidrogenação do etanol é catalisada pelo Cr_2O_3 (31). Também pode ser utilizado catalisador a base de cobre-cromo (32).

POLOVKINA, T.S. (33) cita que o óxido de cromo é utilizado na desidrogenação do ciclohexanol. Porém, é na desidrogenação do isopropanol onde encontram-se muitos trabalhos com Cr_2O_3 . Kraus, et alii (34) em reações de desidrogenação do isopropanol sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ observaram ser uma reação de ordem zero.

2.5. Influência da carga do cromo suportado na atividade catalítica

PARLITZ B., et alii (35), estudaram algumas propriedades do sistema $\text{CrO}_2 / \text{SiO}_2$ na oxidação, em fase gasosa, do etanol, e verificaram que há um aumento na conversão do etanol com a diminuição, na carga, de cromo, acompanhada por considerável mudança de seletividade.

Posteriormente RICHTER M., and OHLMANN B. (36) estudaram a influência da carga de cromo na superfície no sistema $\text{CrO}_2 / \text{SiO}_2$ na conversão do isopropanol. Através dos resultados, eles mostraram que, num certo intervalo de temperatura, a energia de ativação é praticamente a mesma embora a carga do cromo fosse variável.

Desde que a energia de ativação atinja a um mesmo valor, isto foi verificado, nenhuma mudança no mecanismo da reação está associado com a variação da carga do cromo. Consequentemente, deve existir uma parte extremamente pequena, porém constante, de espécies de cromo cataliticamente ativos que são formados.

As diferenças entre as espécies de cromo cataliticamente ativas e não ativas não estão completamente esclarecidas, embora esforços consideráveis tenham sido empreendidos para esclarecer esta questão, como afirmadas em (36). Ela não é meramente uma questão de dispersão do cromo mas também uma questão de quantidade limitada de pontos de fixação favorecidos na superfície do suporte.

Sabe-se que Cr_2O_3 , quando presente na superfície do suporte como fase "bulk-like", sofre degradação a temperaturas elevadas para Cr_2O_3 .

Embora considerações detalhadas ainda tenham que ser feitas, já se pode estabelecer que a dependência da taxa de consumo de álcool na quantidade de cromo de superfície, mostra exatamente as mesmas características para ambas, a oxidação do etanol e a desidrogenação do isopropanol.

2.6. Suportes de Catalisadores

Suportes são veículos para as fases ativas e promotores, tendo várias finalidades, principalmente a de aumentar a área da fase ativa expostas às moléculas, da

resistência meccânica e termica, além de constituir-se na própria fase ativa secundária competidora ou atuar como inerte no meio reativo.

Dependendo da reação, diversos suportes são usados. Na reforma e isomerização, a alumina é usada como suporte, enquanto que na hidrogenação de aldeídos e desidrogenação do ciclohexanol o SiO_2 é utilizado como suporte. SCHMAL, M. (37) (Tabela 01).

A escolha do suporte é um fator importante para obter uma boa distribuição da fase ativa. Esta distribuição vai depender da difusão e da utilização da superfície interna do poro. Nesse sentido deseja-se uma distribuição total da fase ativa nos poros do catalisador. Um aumento só da concentração da fase ativa não melhora a sua distribuição, pelo contrário, diminui a área específica. A atividade é mais elevada quanto maior for a penetração da fase ativa nos poros do catalisador.

Na impregnação de níquel sobre vários suportes sem forte interação com diferentes áreas superficiais. Utilizando-se como precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por impregnação seca e suportes de sílica com baixo e alta área superficial. SCHMAL (37) A tabela (02), apresenta as principais propriedades, bem como o grau de redução e diametro de partícula do níquel reduzido.

A mudança da energia de ativação para uma mesma reação utilizando um metal em diferentes suportes, explica uma interação mais forte do metal com o suporte. Como resultado tem-se uma menor capacidade de adsorção do H_2 sobre o metal onde há forte interação. Os suportes são classificados como:

- Sem forte interação: Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O
- com forte interação: TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5

Uma explicação é dada pela transferência de eletrons entre a partícula e o suporte ou pela migração de espécies óxidos sobre os metais.

Há várias maneiras de pretratamento do suporte e em todos os casos os efeitos sobre o catalisador, são importantes. O caso mais simples é o tratamento por secagem ou não do suporte antes da impregnação.

MELO (38), mostrou os efeitos sobre a distribuição do Ni em suporte de Al_2O_3 seco e molhado previamente em água destilada. Mostrou que mais soluto é adsorvido em suporte seco. A distribuição interna do processo é heterogenea e depende da concentração. Quanto mais alta, tanto mais heterogeneo será. Suportes molhados necessitam tempos maiores e são mais heterogêneos. Quando se usam suportes de carvão ativo pode-se tratá-los previamente provocando a funcionalização da superfície, a fim de torná-la hidrofílico e facilitar a adsorção do precursor por impregnação.

O óxido de titânio é um dos mais importantes suportes catalíticos (39, 40, 41, 42). Ele tem sido e continua sendo um ponto de numerosos estudos.

O óxido de mangânes quando suportado com o óxido de titânio é comparado com óxido de mangânes suportado na alumina na

oxidação do metanol levando a formação de produtos diferentes. Este fato revela o efeito da substância e a exclusividade do titânio em contraste com outras substâncias.

O óxido de titânio possui três espécies diferentes: Brookite, Anatase e Rutilo, todas com fases que mudam de acordo com a temperatura e pressão. A área superficial é de $35 \text{ m}^2/\text{g}$, o diâmetro do poro é 500 \AA e o volume do poro é $0,39 \text{ ml/g}$.

3. SISTEMA E MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados o sistema usado para testes catalíticos, bem como a metodologia experimental adotada desde o preparo dos catalisadores até os ensaios. Portanto, para um melhor entendimento, o capítulo será dividido em duas partes: Sistema Experimental e Método Experimental.

3.1. Sistema Experimental

Aqui está sendo mostrado o sistema experimental, (Figura 01) utilizado na reação de desidrogenação do isopropanol, destacando-se o seguinte.

3.1.1. Reator

O reator é do tipo tubular de fluxo contínuo, tipo 'U' com leito catalítico fixo, a pressão atmosférica, de vidro 'pyrex' de 2,3 mm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento e com uma entrada para os reagentes e uma saída para os produtos. Num pequeno bulbo localiza-se o catalisador.

O reator é aquecido num forno tubular cerâmico (J). Este conjunto localiza-se na posição vertical.

3.1.2. Alimentação

A alimentação do reagente no reator é realizada por uma bomba peristáltica (M) Marca MILAN, de rotação ajustável, sendo que o frasco de reagente encontra-se numa balança analítica digital marca MARTE que nos permite medir o fluxo mássico do reagente.

3.1.3. Medição e controle de temperatura

A temperatura do sistema é medida através de três termopares, um localizado no forno, outro no bulbo do reator e o último no gelo, como referência. O forno é alimentado por uma fonte de voltagem estabilizada ligado a um controlador de temperatura.

3.1.4. Coleta e Medida dos Produtos

A saída do reator está ligado a um condensador (H). Este é mantido num banho de gelo, e é responsável pela coleta dos produtos condensáveis e do reagente não convertido, enquanto o hidrogenio é liberado na saída do condensador em direção ao bolhometro, no qual se mede o fluxo de hidrogenio.

3.1.5. Análise dos Produtos Condensáveis pelo Método de Cromatografia Gasosa

Os produtos condensáveis, acetona e isopropanol não reagido, coletados no condensador eram recolhidos em recipientes, fechados e identificados para posterior análise cromatográfica, como mostram as Figuras 02, 03, 04, 05 e 06.

As análises de cromatografia foram feitas em cromatografo marca CG, nacional, modelo 3537-1.

A introdução desses produtos líquidos no cromatógrafo foi feita com micro-seringas de $10\mu\text{l}$, onde o volume da amostra injetada era de $4\mu\text{l}$. As condições de uso do cromatógrafo foram:

- Gás de Arraste: H_2
- Fluxo do Gás de Arraste: = 40 ml/min
- Colunas: = CARBOWAX
- Temperatura da Coluna: 80°C
- Atenuação: 25
- Corrente do filamento: 95 mA
- Temp. do Vaporizador: 120°C
- Temp. do detector: 105°C

Nas mesmas condições dos ensaios, foram registrados cromatogramas padrões de acetona, e isopropanol.

3.1.6. Material Utilizado

Durante os ensaios foram utilizadas substâncias químicas, que serviram desde a preparação dos catalisadores até os testes catalíticos.

- Nitrato de Cromo Nano-Hidratado ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
Marca MERCK
- Oxido de Titânio (TiO_2)
Marca MERCK
- Alcool isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$)
Marca MERCK
- Nitrogênio (N_2)
- Agua Destilada

3.2. Método Experimental

Aqui está sendo mostrado a técnica utilizada para os

ensaios, que inclui desde a preparação dos catalisadores até os testes catalíticos.

3.2.1. Preparação dos Catalisadores

Neste trabalho foram utilizados os catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na reação de desidrogenação do isopropanol.

BAUMGARTNER (07), estudando diversos métodos de preparação de catalisadores óxidos, concluiu que os catalisadores preparados pelo método da evaporação do solvente apresentaram um melhor desempenho nos testes catalíticos em condições semelhantes aos preparados por outros métodos. Daí, optamos por este método de preparação.

O procedimento adotado para a obtenção destes catalisadores consiste das seguintes etapas:

- preparação das soluções;
- evaporação e secagem;
- calcinação.

Os catalisadores binários de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram preparados segundo as composição em peso (%) 0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 60:40, 80:20, e 100:00, respectivamente.

Na 1ª etapa, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cromo (III) nano hidratados conforme a composição desejada e misturadas com a suspensão de óxido de titânio para a impregnação do suporte. Foram escolhidos os nitratos dos metais evitando a presença de sódio, porque o sódio modificaria de

maneira significativa a atividade e a seletividade do catalisador, devido a uma maior sensibilidade nos sítios ácidos, provocando a reação de desidratação de álcoois (43, 44).

Na segunda etapa, as soluções preparadas foram submetidas a evaporação numa placa aquecedora a temperatura entre 70 e 80°C, sugerida por Ciola (01), até a secagem total procurando manter uma boa homogeneização por agitação normal. Durante a evaporação houve formação de uma massa pastosa de cor verde, isto caracteriza a presença de cromo no estado de oxidação +3.

Na última etapa, estando as amostras praticamente secas, elas foram trituradas e peneiradas a 270 mesh. Em seguida, eram levadas à calcinação cerâmica nas temperaturas de 450, 600 e 700°C por um período de 5 horas. Durante a calcinação, também houve o desprendimento de gases castanho avermelhado, o que caracteriza a evolução dos gases de dióxido de nitrogênio. No final da calcinação, os catalisadores foram resfriados e guardados em frascos devidamente registrados até serem solicitados para uso.

3.2.2. Preparo do Reator

O preparo consistiu na colocação do catalisador no bulbo do reator num sistema sanduiche com lã de vidro e esferas de vidros, cuja finalidade era diminuir os gradientes de temperatura no reator e sustentar o leito catalítico evitando o arraste do mesmo.

3.2.3. Ativação dos Catalisadores

Os catalisadores mistos de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições mássicas de 0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 60:40, 80:20 e 100:00, foram calcinados a 450°C. Amostras de 20:80, 40:60 e 80:20 também foram calcinados a 600 e 700°C, respectivamente. Em seguida foram realizados vários testes de ativação com as diferentes temperaturas, conforme mostra o Quadro (1) abaixo. O estudo da ativação foi realizado com auxílio de um fluxo contínuo de ar, proveniente da atmosfera, passando através do catalisador, durante 45 minutos.

QUADRO 1: Condições de operação dos catalisadores

COMPOSIÇÃO $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C) E ATIVAÇÃO
0:100	450	360
10:90	450	360
20:80	450	320; 340; 360; 380; 400
20:80	600; 700	360
30:70	450	360
40:60	450	320; 340; 360; 380; 400
40:60	600; 700	360
60:40	450	360
80:20	450	320; 340; 360; 380; 400
80:20	600; 700	360
100:00	450	360

3.2.4. Atividade dos Catalisadores

A atividade dos catalisadores mistos de óxido de cromo e titânio foi determinada pela taxa de evolução do gás hidrogênio, que é um dos produtos liberados pela reação. A equação usada para este fim encontra-se no apêndice.

3.2.5. Teste de Estabilidade

Para se estudar o comportamento do catalisador em termos de conversão com o tempo, foi realizado teste catalítico por um período de aproximadamente 30 horas para verificar o comportamento da atividade com o tempo. As condições foram:

- Alimentação: Isopropanol líquido puro
- Temperatura: 360°C
- Catalisador: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20%)
- Massa de Catalisador: 0,5 grama
- Fluxo de Alimentação: 15 ml/h
- Calcinação: 450°C

3.2.6. Testes de Difusão Externa

Para verificar os efeitos de difusão externa, foram realizados testes catalíticos, variando-se a massa do catalisador e o fluxo de alimentação até obtermos valores de W/F aproximadamente iguais para as quantidades de catalisador utilizados.

Este método experimental foi descrito por CORRIGAN (45) e CIOLA (01). Determinou-se as curvas de conversão contra o fator

tempo (W/F) para duas massas de catalisador e avaliou-se a influência do transporte externo de massa através do deslocamento ou não das curvas.

Neste teste as condições foram:

- Alimentação: Isopropanol líquido puro
- Temperatura: 360°C
- Massa de Catalisador: 0,5 e 1,0 grama
- Composição do Catalisador: 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:00 de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- Fluxo de Alimentação: 5 à 30 ml/h
- Calcinação: 450°C

3.2.7. Teste de Temperatura de Reação

Para estudar o efeito da temperatura de reação sobre a atividade do catalisador, foram feitos testes catalíticos em diversas temperaturas. As condições foram:

- Composição de Catalisador: 20:80, 40:60, 80:20
- Alimentação: Isopropanol líquido puro
- Temperatura: 320, 340, 360, 380 e 400°C
- Massa de Catalisador: 0,5 grama
- Fluxo de Alimentação: 15 ml/h
- Calcinação: 450°C

3.2.8. Teste da Pressão Parcial do Isopropanol

No presente trabalho, estudamos a influência da pressão parcial do isopropanol na alimentação utilizando nitrogênio como

gás inerte juntamente com o álcool, fazendo variar a fração molar do isopropanol na alimentação. Estes testes foram realizados nas seguintes condições:

- Alimentação: Isopropanol líquido puro e nitrogênio gasoso
- Temperatura: 360°C
- Catalisador: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- Massa de Catalisador: 0,5 grama
- Fluxo de Alimentação: (isopropanol) 15 ml/h
- Composição : 30:70, 60:40, 80:20
- Calcinação: 450°C

3.2.9. Teste da Temperatura de Calcinação

Nesta etapa procuramos estudar como a temperatura de calcinação dos catalisadores influencia na atividade. Para isto, tomamos catalisadores que foram calcinados a 450, 600 e 700°C durante 4 horas. As condições de trabalho foram:

- Alimentação: Isopropanol líquido puro
- Temperatura: 360°C
- Massa de Catalisador: 0,5 grama
- Catalisadores: 20:80, 40:60, 80:20, de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- Fluxo de Alimentação: 15 ml/h

3.2.10. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores binários de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições mássicas preparados foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

3.2.10.1. Medida da área específica pelo método volumétrico de adsorção de N_2

Para o cálculo da área específica dos catalisadores de Cr_2O_3/TiO_2 preparados, foi empregado o método desenvolvido por BRUNER, EMMETT e TELLER, utilizando-se a equação proposta por estes pesquisadores. A partir do valor do volume de gás adsorvido corresponde a monocamada pode-se calcular a superfície total específica (S_g), pela Equação.

$$S_g = \frac{V_m \cdot N' \cdot \pi}{v} \quad (01)$$

A aparelhagem utilizada nas medidas de área específica foi o BET do (Instituto de Química de Araraquara - UNESP - São Paulo).

Antecedendo as medidas de adsorção, foi efetuado tratamento térmico na superfície do catalisador a 423 K, por 4 horas sob vácuo.

As medidas de área específica foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido nos catalisadores de Cr_2O_3/TiO_2 de composição 10:90, 20:80, 60:40, 80:20 e 100:00 mássica na faixa de pressão relativas P/P_0 compreendida entre 0,01 e 0,33, visando determinar o tipo de adsorção.

3.2.10.2. Difração de Raio X

As análises de difração de Raio X (XRD) foram realizadas no laboratório do ITEP (INSTITUTO TECNOLÓGICO DO

ESTADO DE PERNAMBUCO), para identificação da estrutura cristalina dos catalisadores preparados de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições mássicas 10:90 e 30:70.

Os difratogramas das amostras escolhidas foram obtidos pelo método do pó, usando radiações de cobre ($\text{CuK}\alpha$) passando por um filtro de níquel. Para o pico de maior intensidade (I_0) no difratograma, foi atribuído o valor 100. As intensidades relativas dos demais picos foram obtidas pela relação (I/I_0). Assim, foi possível tabelar valores de d e I/I_0 . O difratómetro de Raio X operou nas seguintes condições:

- Velocidade do papel: 20 mm/min
- Velocidade do goniómetro: 20 °/min
- Corrente: 20 mA
- Voltagem: 40 Kv
- Temperatura Calcinação: 450°C

4. Resultados e Discussões

4.1. Estabilidade

Para estudar a estabilidade de um catalisador, manteve-se constante a temperatura de reação em 360°C com massa de 0,5 g de catalisador e fluxo de 15 ml/h de isopropanol. A Figura 07 e Tabela 03 mostram o resultados para o catalisador Cr₂O₃/TiO₂ (80:20) e verificou-se que a conversão manteve-se constante por aproximadamente 25 horas. Nos outros catalisadores foram observados praticamente o mesmo comportamento. O objetivo deste teste não foi avaliar o catalisador e sim de nos garantir que não houve variações da atividade e que os resultados obtidos são confiáveis.

4.2. Efeito de Difusão Externa

Os efeitos de difusão mássica para os catalisadores Cr₂O₃/TiO₂ foram estudados pelo método descrito por CORRIGAN (46) e CIOLA (01) que consiste em fazer curvas de conversão em função do fator tempo (W/F) para duas massas diferentes de catalisador, e avaliado a influência do transporte externo de massa pelo deslocamento ou não das curvas.

Para o catalisador Cr₂O₃/TiO₂ nas composições 20:80 e 100:00 calcinados à 450°C tomou-se massas de 0,5 e 1,0 g e variando-se o fluxo de isopropanol na alimentação com a reação de 360°C. Verificou-se que para o fator tempo menor do que 3 g.h/mol. estavam eliminados os efeitos de difusão de massa como mostra a Figura 08 e 09 Tabelas 04 e 05.

O deslocamento ou não das curvas de conversão baseou-se na análise dos intervalos de confiança dos pontos experimentais, tendo encontrado neste trabalho desvio de curva semelhantes aos obtidos por DOWDEN e BRIDGER (47) em seus dados experimentais. Com relação a CHAMPERS e BOUDART (48) verificou-se que este teste difusivo apresentou sensibilidade satisfatória a variação de velocidade mássica do reagente, proporcionando, estabelecer-se as condições operacionais satisfatórias do reator nas quais a transferência externa de massa não seja a etapa determinante processos.

Quando o objetivo for estudar a cinética da reação, é importante a verificação destes dados. Entretanto os mesmos servem para exemplificar uma metodologia a ser seguida quando se deseja minimizar os efeitos de transferência de massa em reações catalíticas fluido-sólido.

4.3. Influência da Composição do Cromo no $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

A variação da atividade catalítica do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em composição 100:00 apresenta maior atividade catalítica (mol/h.g) entre os catalisadores preparados. (Tabela 06). O catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 00:100 não apresentou atividade nestas condições de trabalho.

Há uma diminuição na atividade (mol.h⁻¹.g Cr⁻¹) até aproximadamente 25% em Cromo, permanecendo constante para teores de cromo acima de 25%. Estes resultados estão na Tabela 06 e nas Figuras 10 e 11.

Na literatura pouco se encontra na desidrogenação de isopropanol com relação a influência de composição de catalisador na atividade. Existem muitas discrepâncias quanto a composição mais ativa de catalisadores, porque isto depende do catalisador e seu suporte. Para o sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ na decomposição do metanol, MOLSTAD, M.C. and DODGE, B.F. (49) concluíram que os mais ativos são os que contêm Zinco em excesso. Há autores que concordam que a atividade é proporcional a área superficial do componente zinco na superfície (35). De outro lado, alguns autores (50, 51) acham que o cromo em maior proporção atômica apresenta um catalisador mais ativo. Estas discrepâncias entre os resultados experimentais se devem aos métodos de preparação dos catalisadores como também das condições de trabalhos.

4.4. Influência da Pressão Parcial do Isopropanol na Alimentação

Os resultados da análise da influência de composição do isopropanol na alimentação foram realizados com massa de 0,5 g de catalisador, fluxo de 15ml/h isopropanol na alimentação com temperatura de 360°C , mostrado na Tabela 07 da Figura 12.

Observou-se a dependência da conversão com a composição de isopropanol na alimentação. Esta dependência foi causada pela introdução de um gás inerte, nitrogênio seco, na alimentação, e verificou-se que há um decréscimo na conversão com um decréscimo da pressão parcial do isopropanol. Estes resultados foram observados nos catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições 30:70, 60:40 e 80:20 respectivamente. SWARNAKAR, R. e FOSSY, M.F. (12)

observaram comportamentos semelhantes nos catalisadores de CuO/ZnO com temperatura de reação entre 230° e 310°C e em catalisadores $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com temperatura de 308 e 352°C . Também KRAUS, et alii (35) observaram o mesmo efeito sendo que era introduzido um dos produtos da reação (acetona) na alimentação. BASTOS, M.M. (08), estudando este efeito com o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60 observou comportamento idêntico da conversão com a pressão parcial, SILVA, A.M., (09) com os catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, modificando a pressão parcial do isopropanol na alimentação com a introdução do nitrogênio observou que a um decréscimo na conversão com diminuição da fração molar de isopropanol na alimentação.

4.5. Influência da Temperatura de Reação

A variação da atividade catalítica do $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi estudada em função da temperatura de reação para os catalisadores de composição mássica 20:80, 40:60, 80:20 respectivamente. Os dados estão na Tabela 08 e Figura 13. Os ensaios foram feitos com 0,5 g de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e fluxo de 15 ml/h de isopropanol com temperaturas de reação entre 320 e 400°C .

Observou-se que ha um aumento da atividade catalítica com a temperatura para todos os catalisadores testados.

Encontrada a velocidade da reação (v) foi determinada a energia de ativação aparente (Tabela 09) a partir da relação de ARRENHIUS. Para os catalisadores citados acima, as energias de ativação encontradas foram de 19,9, 22,9 e 22,77 Kcal/mol,

respectivamente, conforme a Figura 14. CONSTABLE (52) ao estudar a desidrogenação de álcoois verificou que a energia de ativação de diferentes álcoois é aproximadamente 22 Kcal/mol. BALANDIN (53) achou uma diferença de 0,6 Kcal/mol entre o etanol e propanol. Para FAL'HOWSKII (54) desidrogenando butanol, isopropanol e álcool iso-amílico com um catalisador de ZnS, a energia de ativação foi de ordem de 22 Kcal/mol para todos os álcoois. CHENG e SUN (55) utilizando catalisador de Cu/Cr₂O₃ na desidrogenação de álcoois etílico propílico, butírico, amílico e isobutílico, concluiu que as energias de ativação são as mesmas. KRAUS, et alii (34) encontraram uma energia de ativação para a mesma reação com o catalisador Cr₂O₃/ZnO de 31 Kcal/mol.

4.6. Efeito da Temperatura de Calcinação

A atividade de um catalisador está associada com sua área específica. Geralmente os catalisadores tendem a ser mais ativos quanto maior for sua área específica.

Neste trabalho foram testados catalisadores de composição 20:80, 40:60 e 80:20 em Cr₂O₃/TiO₂ obtidos de calcinações entre 450 e 700°C. Assim é razoável esperar que, para cada composição de catalisador deva existir uma temperatura ótima de calcinação para que o mesmo seja ativo para determinada reação. Trabalhos experimentais mostram que o aumento da temperatura de calcinação leva ao decréscimo da área específica.

Foram testados três amostras de catalisadores nas composições 20:80; 40:60 e 80:20 em peso $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ com massas de 0,5 g, temperatura de 360°C e fluxo de reagente de 15 ml/h na desidrogenação do isopropanol e observou-se uma diminuição na conversão com o aumento na temperatura de calcinação, como mostra a Figura 15 e Tabela 10.

BAUMGARTNER, J.B. (07) estudando influência dos métodos de preparação dos catalisadores ZnO/CuO na desidrogenação do isopropanol concluiu que, para o catalisador obtido pelo método utilizado neste trabalho (evaporação do solvente), há uma tendência de diminuição na conversão com o aumento na temperatura de calcinação.

4.7. Área Específica pelo Método Volumétrico de Absorção de Nitrogênio

Os resultados de medida da área específica efetuados nos catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ calcinados a 450°C de composições mássicas 10:90, 20:80, 50:40, 80:20 e 100:00 estão apresentados na tabela(11). Foi observado um aumento da área específica de 6,6 a 14 m^2/g com o aumento da percentagem atômica de cromo na composição dos catalisadores.

Com relação a atividade catalítica por unidade de massa de catalisador, houve um acompanhamento no aumento da área específica até 100% de óxido de cromo, catalisador mais ativo, como mostra a Tabela 11.

4.8. Análise por Difração de Raio-X

Os difratogramas de Raio-X das 2 amostras $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições mássicas 10:90 e 30:70 calcinados a 450°C escolhidas de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ estão representados nas Figuras 16, 17, 18, 19, 20 e 21. Os respectivos valores das principais distâncias interplanares (d , em Ångstroms) e das intensidades relativas (I/I_0) são apresentados nas Tabelas 12 e 13. Estes valores são comparados com dados da literatura.

A análise dos difratogramas apresenta uma boa cristalinidade dos catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Não foi observado além do óxido de cromo e óxido de titânio a presença de outra fase.

Como descrevemos no ítem anterior, a atividade catalítica aumenta com o aumento da área específica até 100 de cromo no catalisador. Daí, podemos concluir que o aumento da atividade do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ está associado ao aumento de área específica.

5. CONCLUSÕES

- A estabilidade do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição mássica 80:20 foi mantida durante 26 horas de uso contínuo, na desidrogenação do isopropanol.
- Os efeitos de difusão externa na reação de desidrogenação do isopropanol sobre o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para as amostras de 20:80 e 100:00 estavam eliminados para fator de tempo menor do que 3 g.h/mol.
- O catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 100:00 apresentou maior atividade catalítica (mol/h.g cat.) e mol/h.g Cr) entre os catalisadores preparados, e o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 00:100 não apresentou atividade catalítica nestas condições.
- Há uma diminuição na atividade ($\text{mol.h}^{-1}\text{g Cr}^{-1}$) até aproximadamente 25% em Cromo (Cr), permanecendo constante para teores de cromo acima de 25%.
- Há influência da atividade de isopropanol com a composição de alimentação, verificando-se um decréscimo na conversão com o decréscimo do fração maior de isopropanol.
- Observou-se um aumento na atividade catalítica com a temperatura para todos os catalisadores testados na faixa de 320 a 400°C.
- A energia de ativação para os catalisadores citados anteriormente foram de 19,9, 22,9 e 22,7 Kcal/mol.

- Para os catalisadores de composições 20:80, 40:80 e 80:20 de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ calcinados a 450, 600 e 700°C observou-se uma diminuição da atividade com o aumento da temperatura de calcinação.
- Os resultados de área específica dos catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mostram um aumento da área de 6 a 14 m^2/g .
- Os resultados de difração de raios-X não mostra a formação de uma nova fase, ou seja, só a presença de Cr_2O_3 e TiO_2 .
- Atribui-se o aumento da atividade dos catalisadores ao aumento da área específica.

6. SUGESTÕES

- Sugere-se estudar outras reações de desidrogenação para confirmação ou não da atividade destes catalisadores (desidrogenação do ciclohexanol);
- Sugere-se estudar a influência da temperatura de ativação dos catalisadores na reação de desidrogenação do isopropanol;
- Sugere-se estudar o efeito na temperatura ótima de reação para confirmação ou não da decomposição do isopropanol em acetona e hidrogenio;
- Sugere-se estudar o efeito da temperatura de calcinação para o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ calcinado a temperatura abaixo de 450°C .

TABELA 01: Tipos de catalisadores, promotores e suportes usados em algumas reações catalíticas.

PROCESSO	FASE ATIVA	PROMOTOR	SUPORTE
- Reforma	Pt, Ir	Re, Sn	Al ₂ O ₃
- Desidratação do etanol	Al ₂ O ₃	-	-
- Síntese de Fischer-Tropsch	Fe	K	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
- Aromatização de C ₆	Pt, Ga, ZSM	Cu	ZSM5, ZSM11
- Hidrogenação de aldeídos	Ni	Cr	SiO ₂
- Desidrogenação do ciclohexanol	Cu, Co	K, Fe	SiO ₂
- Isomerização	Pd, Ir	-	Al ₂ O ₃

TABELA 02: Propriedades de um catalisador de Níquel suportado em SiO_2 .

SUPORTE	S(m ² /g)	V _p (ml/g)	%N:	%	D(%)	dp(nm)
SiO ₂ diatomita	7.0	1.0	10,6	86	1,4	69
			23,0	88	1,1	88
SiO ₂ (Fc celi-)	4.0		10,4	89	1,6	60
SiO ₂	24.0	2.3	10,0	92	-	19
SiO ₂ (Aerosil)	20.0		10,0	-	7,3	-

TABELA 03: Conversão percentual da desidrogenação em função do tempo de reação

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g.

Fluxo de Isopropanol: 15 ml/h

Temperatura de reação: 360°C

Catalisador: Cr₂O₃/TiO₂ (80:20 mássica)

TEMPO (HORAS)	0	2	4	6,27	8,0	11,2	20,2	26
CONVERSÃO(%)	16,66	17,5	16,25	17,08	15,42	17,08	15,83	16,66

TABELA 04: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20).

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g e 1,0 g.

Temperatura de reação: 360°C

T. Calcinação: 450°C

CATALISADOR	:	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	(20:80	Mássica)	
W/F (g.h/mol)		1,0		2,28	
		3,43		5,43	
		8,0			
CONVERSÃO (%)		4,2		6,0	
		9,58		13,33	
		17,91			

CATALISADOR	:	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	(20:80	Mássica)	
W/F (g.h/mol)		0,91		2,63	
		4,68		5,83	
		6,97			
CONVERSÃO (%)		2,92		8,33	
		13,33		15,62	
		18,33			

TABELA 05: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (100:00).

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g e 1,0 g.

Temperatura de reação: 360°C

T. Calcinação: 450°C

CATALISADOR	: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (100:00 Mássica) :			
W/F (g.h/mol)	1,37	2,63	4,11	7,14
CONVERSÃO (%)	11,67	19,17	25,83	36,25

CATALISADOR	: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (100:00 Mássica) :				
W/F (g.h/mol)	2,27	3,0	3,54	5,14	7,71
CONVERSÃO (%)	17,5	20,42	24,58	32,5	41,67

TABELA 06: Variação da velocidade de reação de desidrogenação do isopropanol, em função da composição do Cromo no catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g.

Fluxo de Isopropanol: 15 ml/h

Temperatura de reação: 360°C

	% Cr_2O_3	10	20	30	40	60	80	100
	% Cr	6,85	13,70	20,55	27,40	41,10	54,80	68,50
(mol ----- h.g.cat)	v_0	0,0153	0,023	0,028	0,036	0,044	0,070	0,074
(mol ----- h.g.Cr)	v^1	0,44	0,335	0,275	0,250	0,245	0,255	0,235

TABELA 07: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da fração molar do reagente.

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g.

Temperatura de reação: 360°C

Fluxo de Isopropanol : 15ml/h

CATALISADOR : Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (30:70 Mássica)				
FRACÇÃO MOLAR				
ISOPROPANOL	0,4	0,6	0,8	1,0
CONVERSÃO (%)	3,96	6,25	7,5	9,17

CATALISADOR : Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (60:40 Mássica)				
FRACÇÃO MOLAR				
ISOPROPANOL	0,4	0,6	0,8	1,0
CONVERSÃO (%)	6,04	8,75	10,62	14,37

CATALISADOR : Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (80:20 Mássica)				
FRACÇÃO MOLAR				
ISOPROPANOL	0,4	0,6	0,8	1,0
CONVERSÃO (%)	8,1	12,71	17,3	18,96

TABELA 08: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de reação.

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g.

Fluxo de Isopropanol : 15 ml/h

CATALISADOR : $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20:80 Mássica)					
TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	320	340	360	380	400
CONVERSÃO (%)	2,10	3,70	6,30	7,50	10,0

CATALISADOR : $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (40:60 Mássica)					
TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	320	340	360	380	400
CONVERSÃO (%)	4,17	7,29	12,08	19,17	26,67

CATALISADOR : $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20 Mássica)					
TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	320	340	360	380	400
CONVERSÃO (%)	6,04	11,25	17,92	24,17	33,33

TABELA 09: Logarítmo da velocidade de inicial de desidrogenação do isopropanol em função do inverso da temperatura, para cálculo da energia de ativação.

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g.

Fluxo de Isopropanol : 15 ml/h

$$E_a = 19,9 \text{ Kcal/mol}$$

CATALISADOR :	Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (20:80 Mássica)				
Log V _o	-1,396	-1,568	-1,697	-1,883	-2,027
1/T (K ⁻¹)×10 ³	1,48	1,53	1,58	1,63	1,68

$$E_a = 22,9 \text{ Kcal/mol}$$

CATALISADOR :	Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (40:60 Mássica)				
Log V _o	-0,937	-1,138	-1,339	-1,554	-1,812
1/T (K ⁻¹)×10 ³	1,48	1,53	1,58	1,63	1,68

$$E_a = 22,77 \text{ Kcal/mol}$$

CATALISADOR :	Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (80:20 Mássica)				
Log V _o	-0,894	-1,023	-1,167	-1,382	-1,625
1/T (K ⁻¹)×10 ³	1,48	1,53	1,58	1,63	1,68

TABELA 10: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de calcinação.

CONDIÇÕES: Massa de catalisador: 0,5 g.

Fluxo de Isopropanol : 15 ml/h

Temperatura de Reação: 360°C

CATALISADOR : Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (20:80 Mássica)				
TEMPERATURA(°C)				
DE CALCINAÇÃO	450	600	700	X
CONVERSÃO (%)	6,25	5,42	5,21	X

CATALISADOR : Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (40:60 Mássica)				
TEMPERATURA(°C)				
DE CALCINAÇÃO	450	600	700	X
CONVERSÃO (%)	8,33	6,56	5,73	X

CATALISADOR : Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ (80:20 Mássica)				
TEMPERATURA(°C)				
DE CALCINAÇÃO	450	600	700	X
CONVERSÃO (%)	18,13	13,02	11,14	X

TABELA 11: Resultados das medidas de área específica efetuadas em catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ através da adsorção de N_2 , calcinação à 450°C .

COMPOSIÇÃO MÁSSICA $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	ATIVIDADE (mol/h.g cat)	ÁREA (m^2/g)
10:90	0,0153	6,0
20:80	0,023	6,6
60:40	0,044	10,0
80:20	0,070	12,0
100:00	0,074	14,0

TABELA 12: Posição das linhas de difração de raios-X para catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e identificação das fases presentes.

COMPOSIÇÃO $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	d (Å)	I.R (%)	Fases	
			Cr_2O_3	TiO_2 (ANATASE)
10/90	3.57	100		X
	2.46	07	X	
	2.39	32		
	2.36	13		X
	1.91	43		X
	1.71	24		X
	1.67	24	X	
	1.49	16		X
	1.44	21	X	
	1.36	07		X
	1.34	07		X
	1.27	11		X
	1.22	19		X

TABELA 13: Posição das linhas de difração de raios-X para catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e identificação das fases presentes.

COMPOSIÇÃO $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	d (Å)	I.R (%)	Fases	
			Cr_2O_3	TiO_2 (ANATASE)
30/70	3.67	100		X
	2.49	04	X	
	2.44	07		
	2.39	21		
	2.36	08		X
	1.90	37		X
	1.70	17		X
	1.67	19	X	
	1.48	12		X
	1.43	12	X	
	1.36	04		X
	1.34	04		X
	1.26	08		X

FIGURA 01: Sistema do reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo.

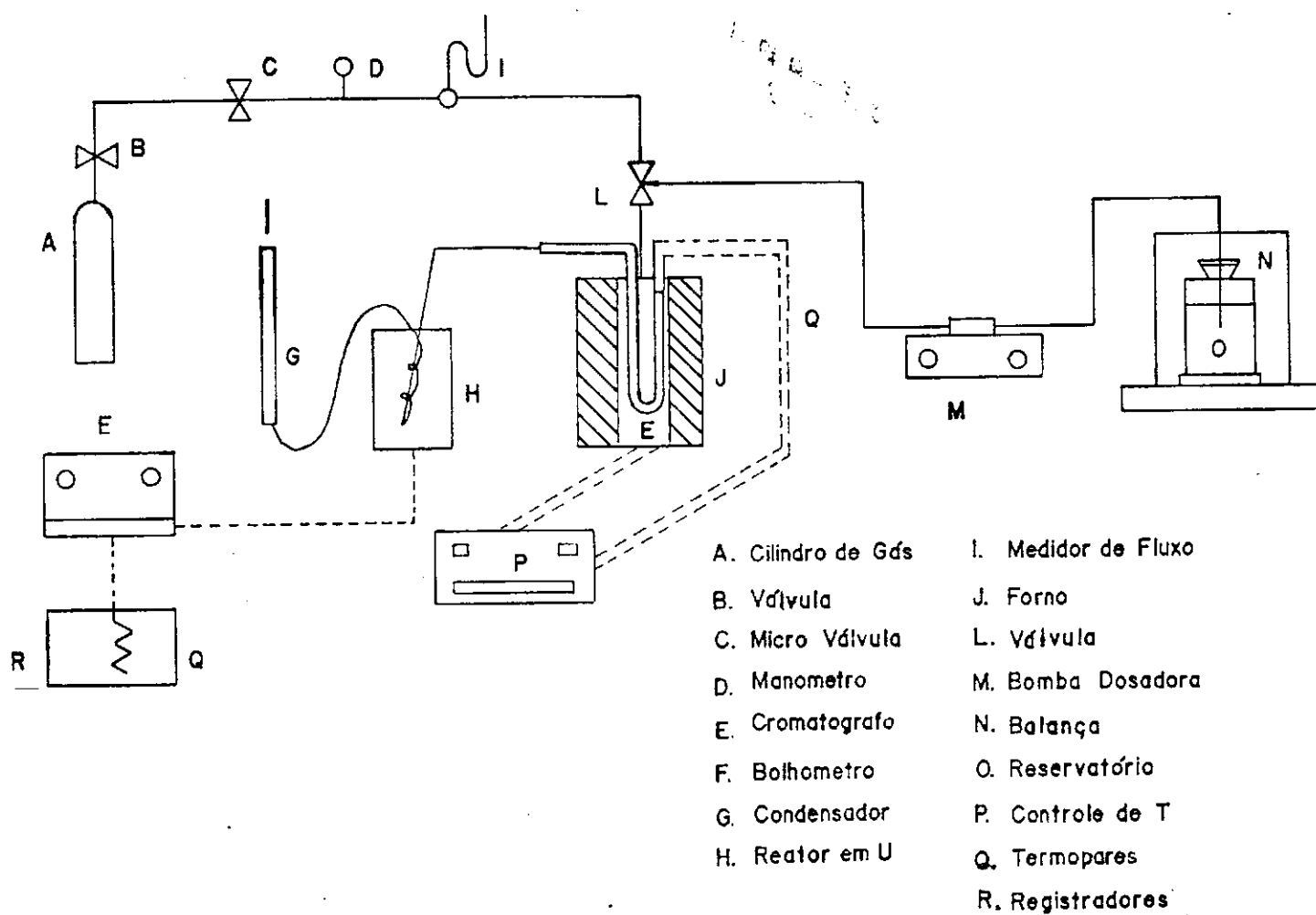


FIGURA 02: Cromatograma padrão da acetona e do isopropanol.

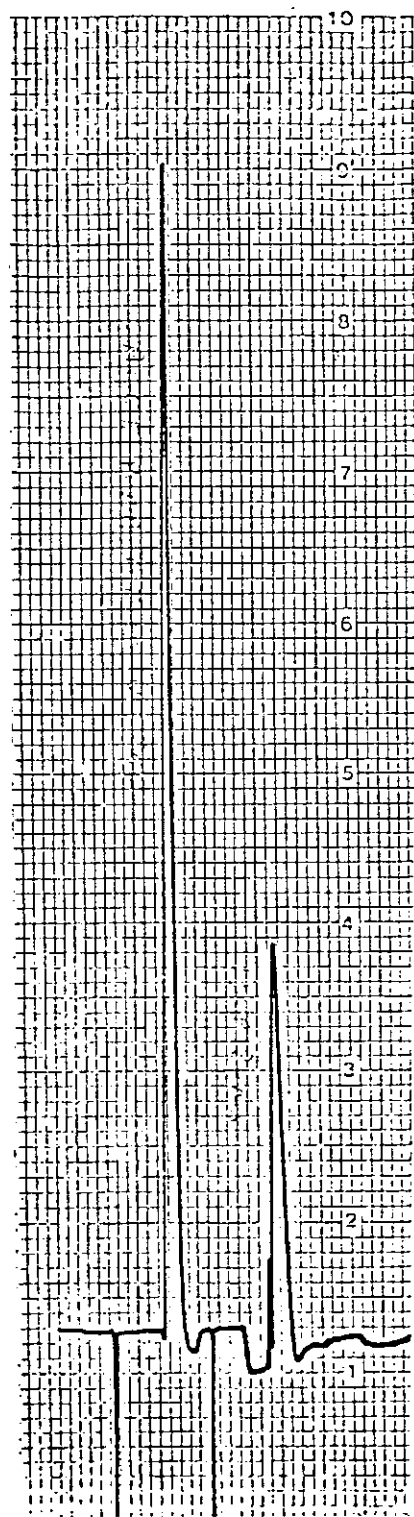


FIGURA 03: Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da atividade na temperatura de reação.

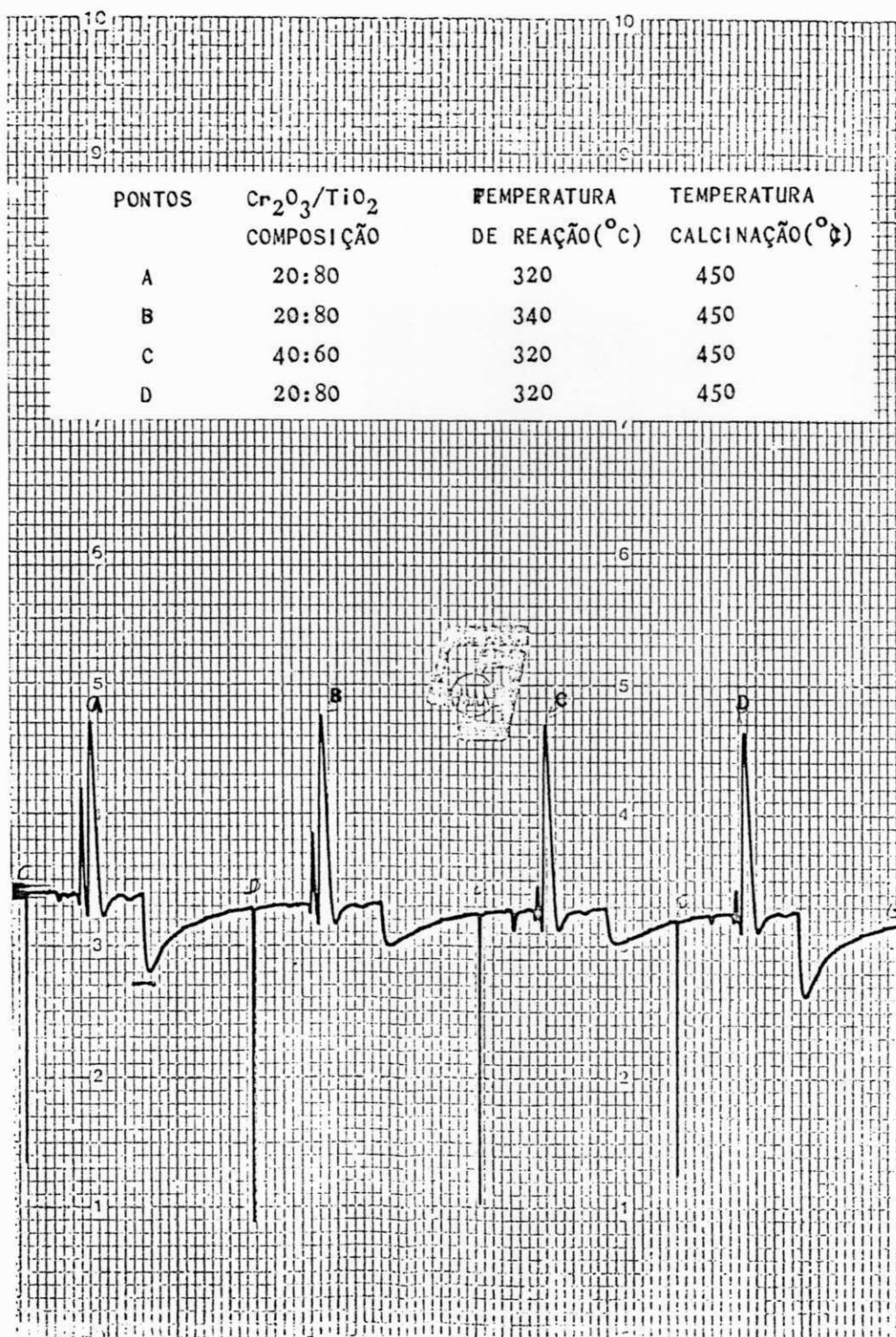


FIGURA 04: Cromatograma dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da atividade na temperatura de reação.

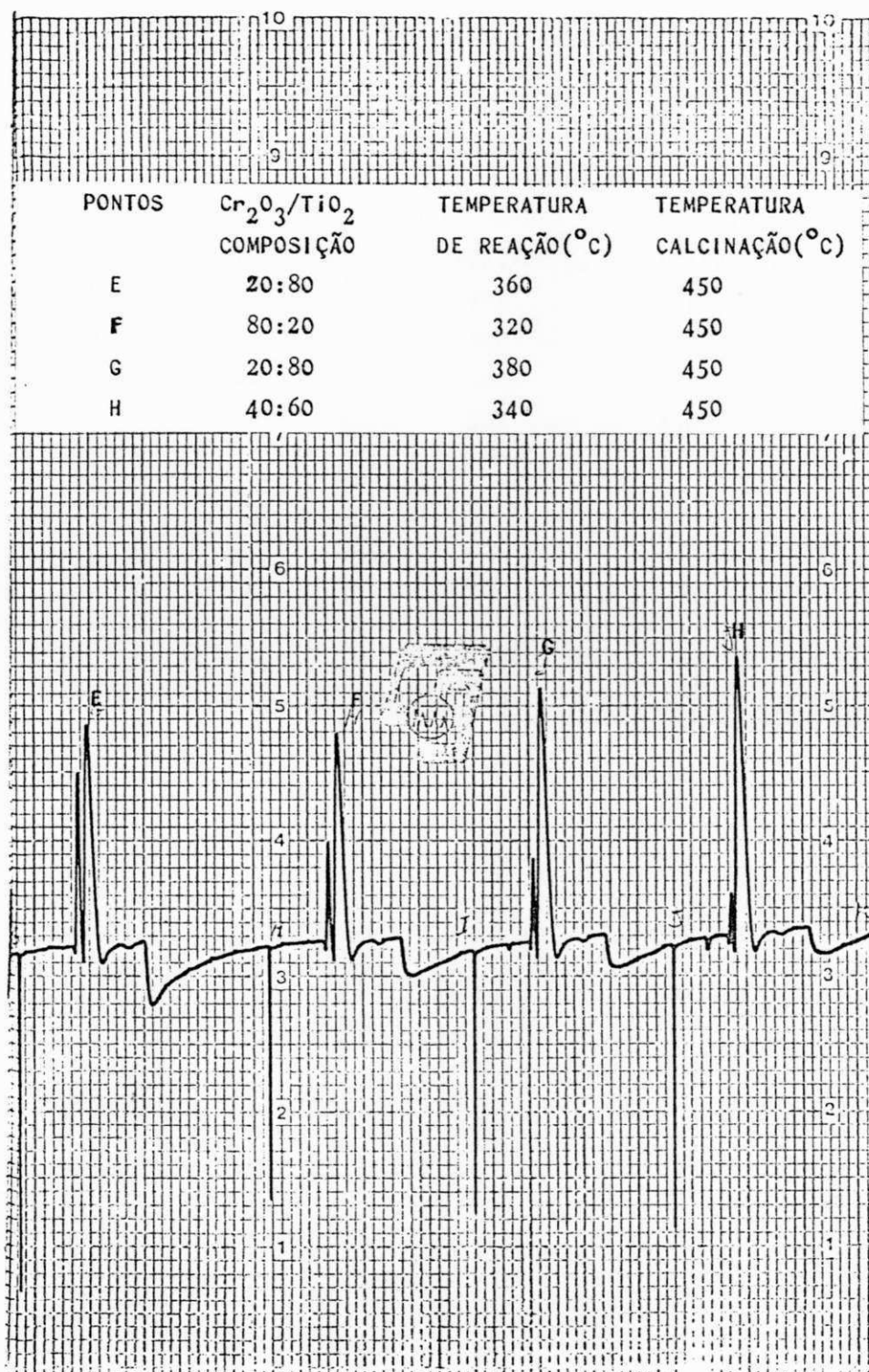
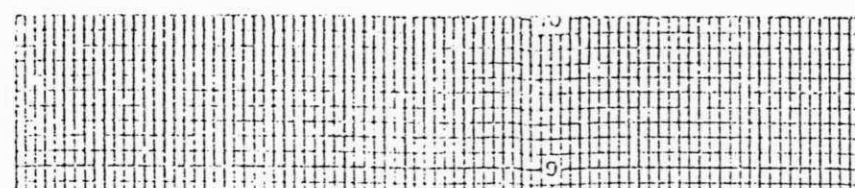


FIGURA 05: Cromatograma dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da atividade na temperatura de reação.



PONTOS	Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ COMPOSIÇÃO	TEMPERATURA DE REAÇÃO(°C)	TEMPERATURA CAMCINAÇÃO(°C)
I	20:80	400	450
J	80:20	340	450
K	40:60	360	450
L	80:20	360	450

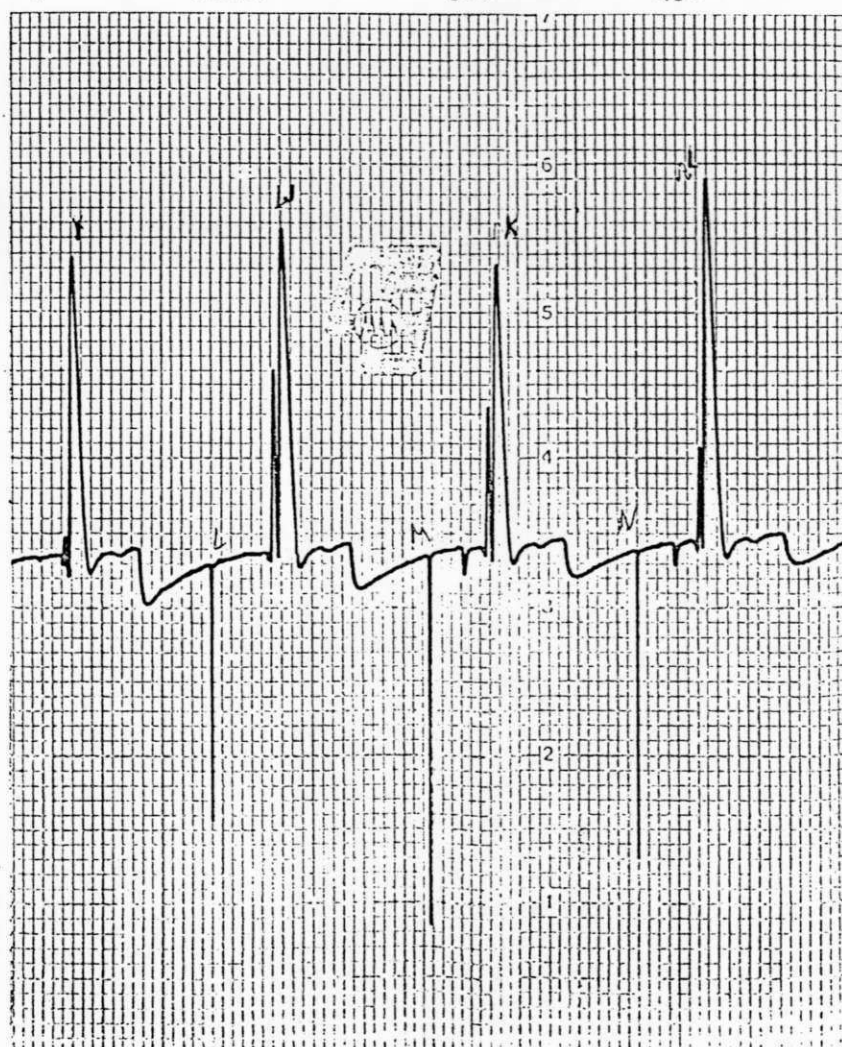


FIGURA 06: Cromatograma dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol, com relação ao efeito da atividade na temperatura de reação.

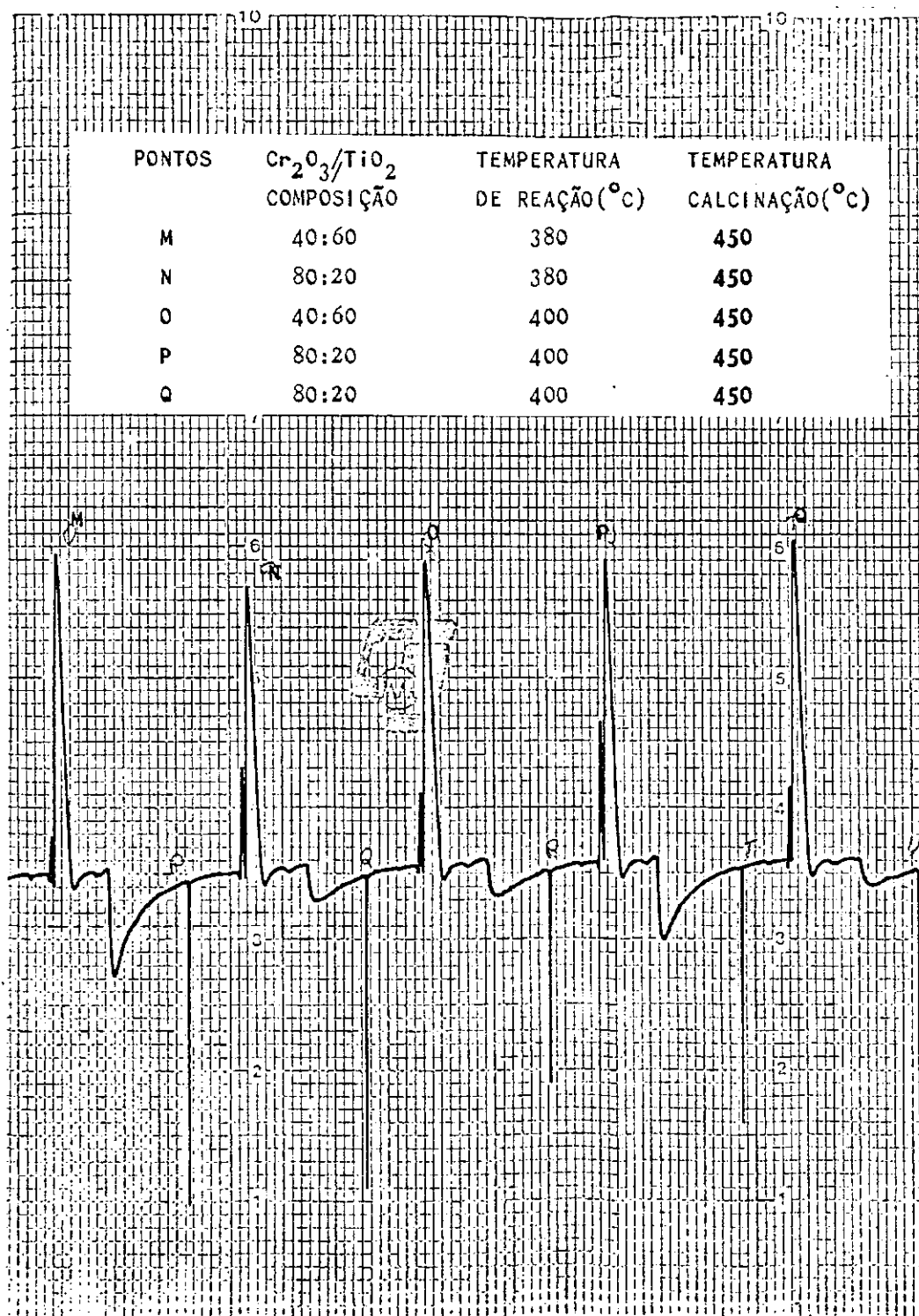


FIGURA 07: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do tempo para o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20) de composição mássica.

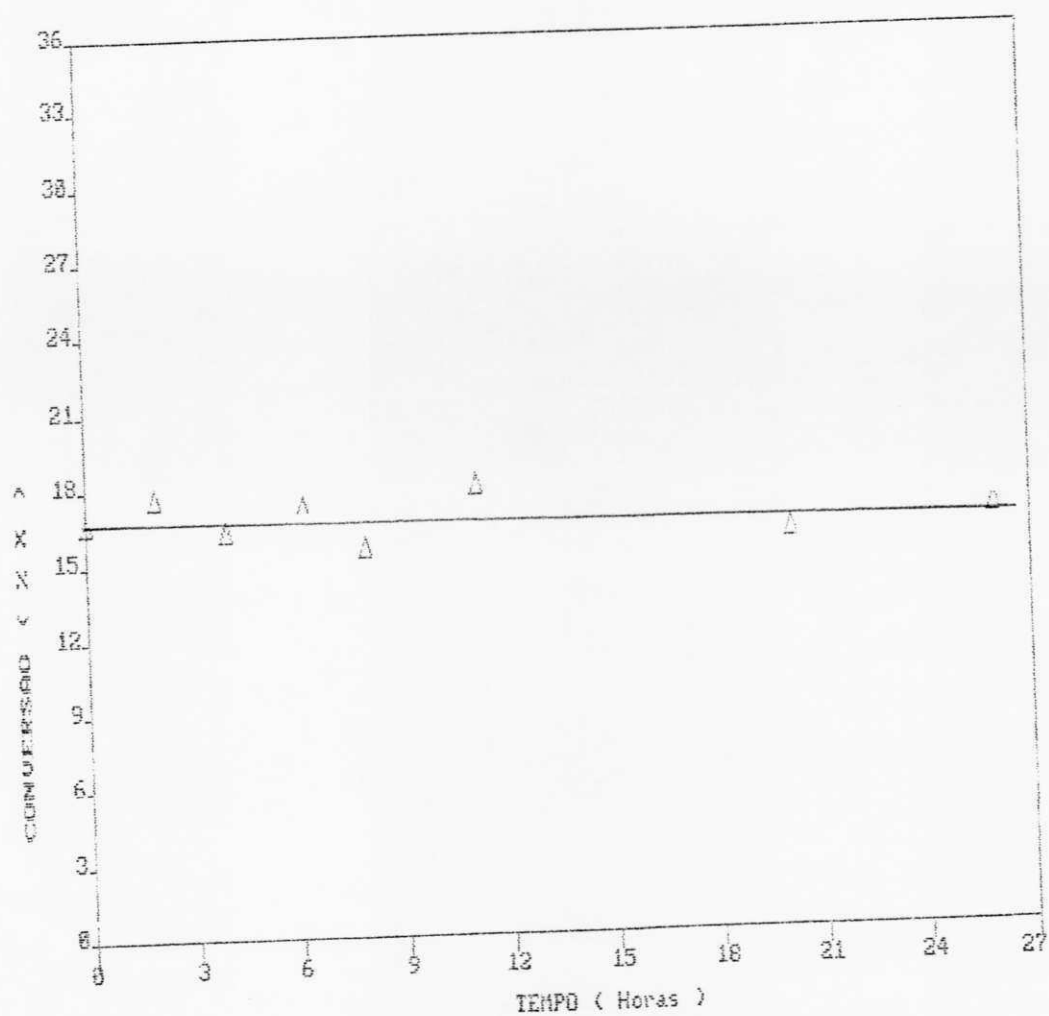


FIGURA 08: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (80:20).

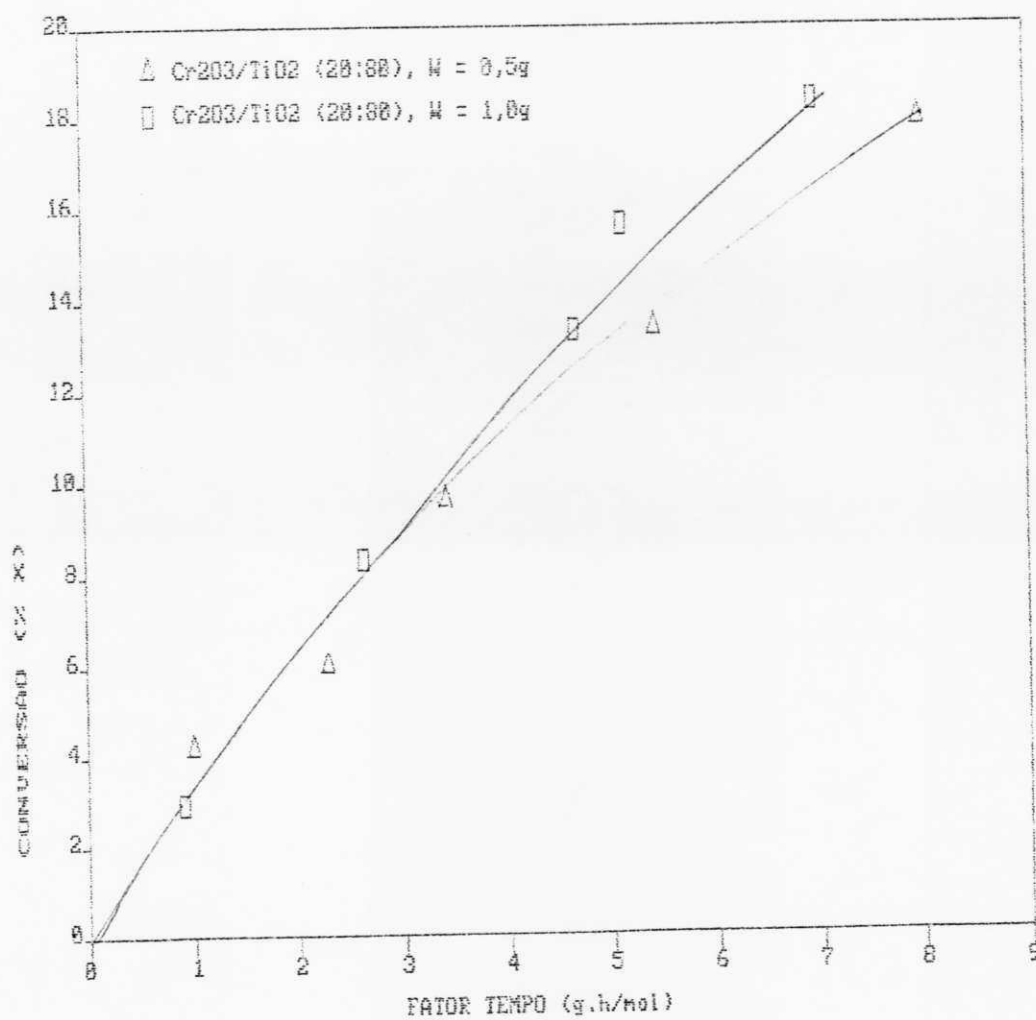


FIGURA 09: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função do fator tempo, para $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (100:00).

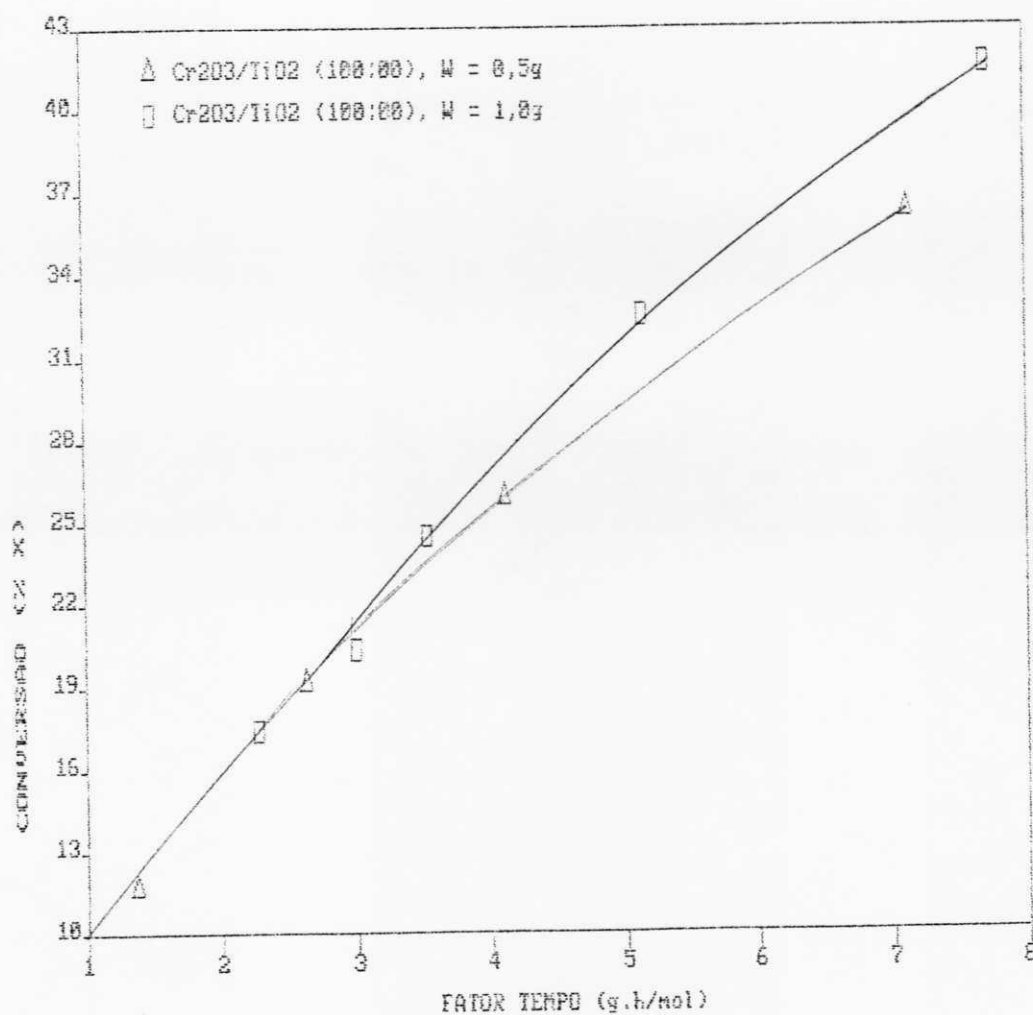


FIGURA 10: Variação da velocidade de desidrogenação do isopropanol em função da porcentagem do cromo no $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

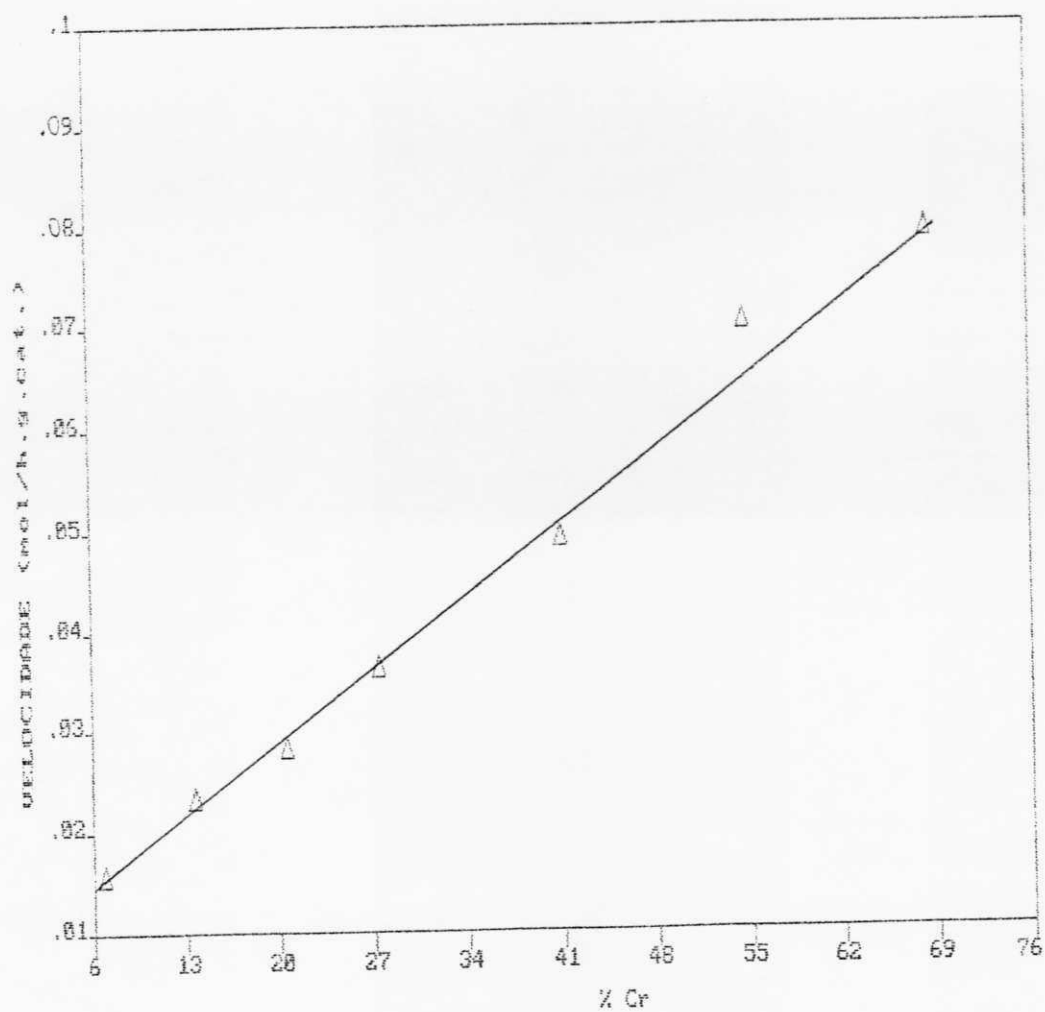


FIGURA 11: Variação da velocidade de desidrogenação do isopropanol em função da porcentagem do cromo no Cr_2O_3/TiO_2 .

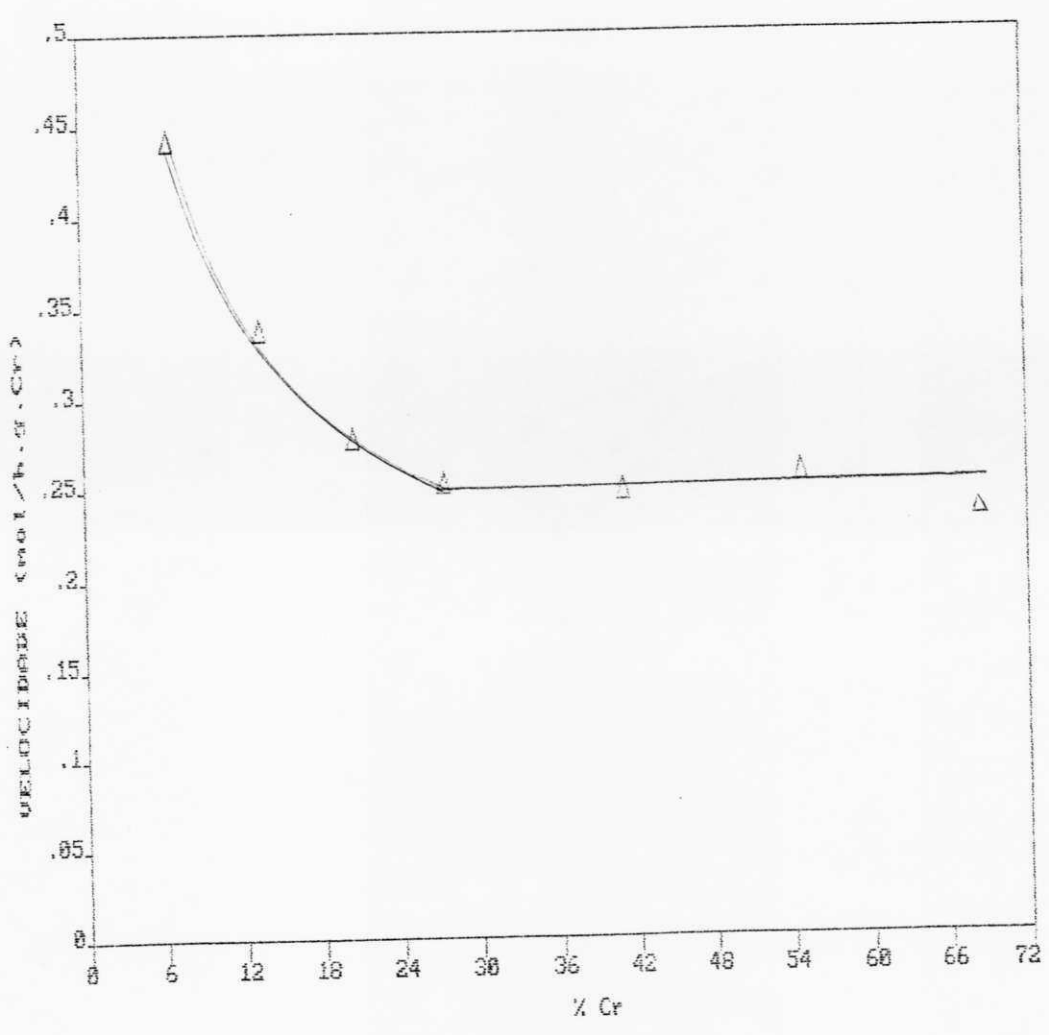


FIGURA 12: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da composição do reagente.

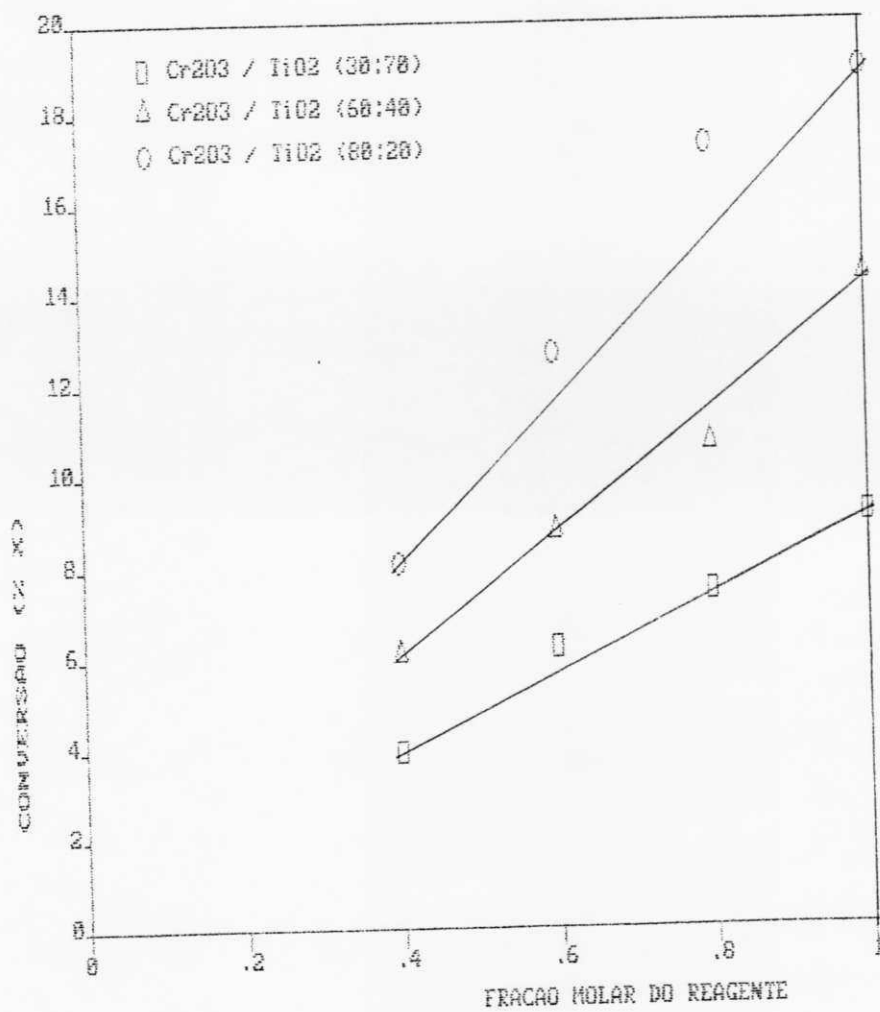


FIGURA 13: Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em função da temperatura de reação.

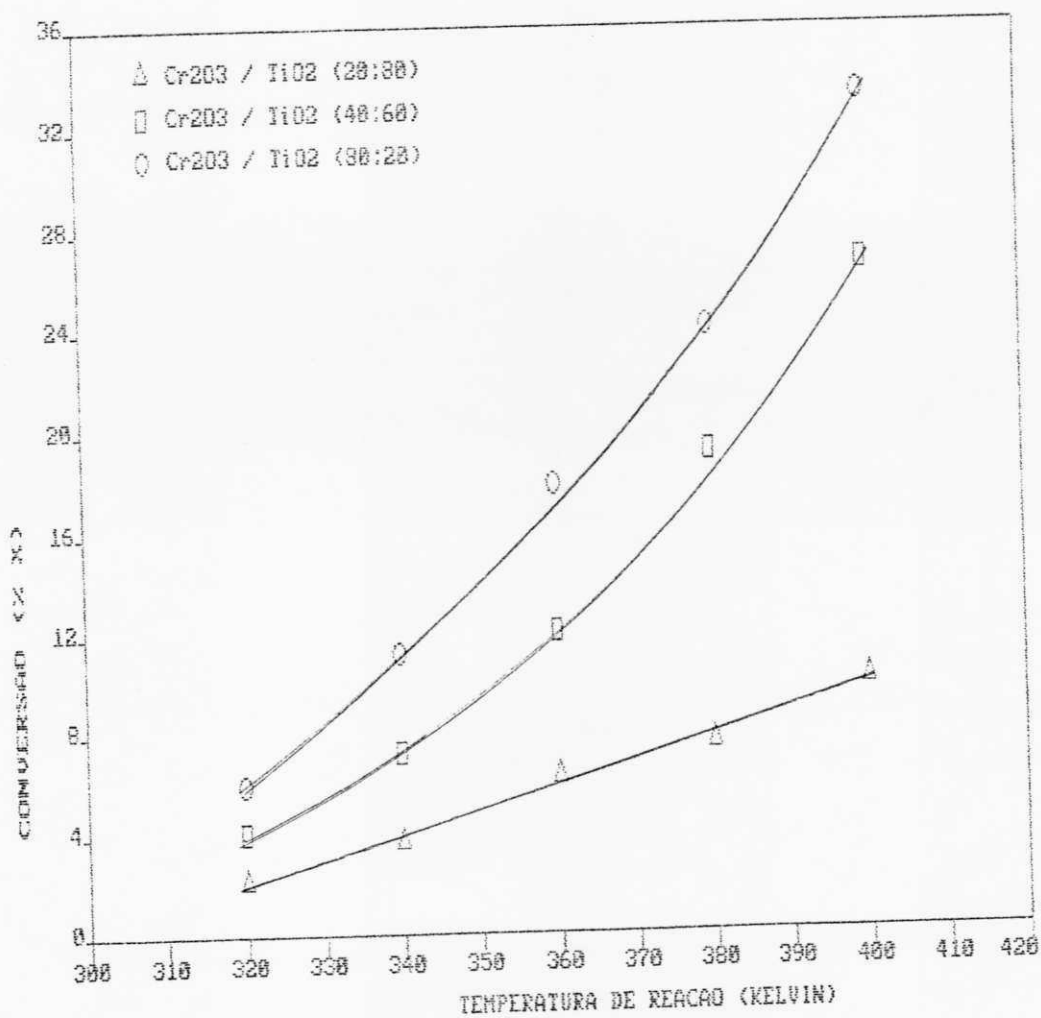


FIGURA 14: Logarítmo da velocidade inicial de desidrogenação do isopropanol em função do inverso da temperatura para cálculo da energia de ativação.

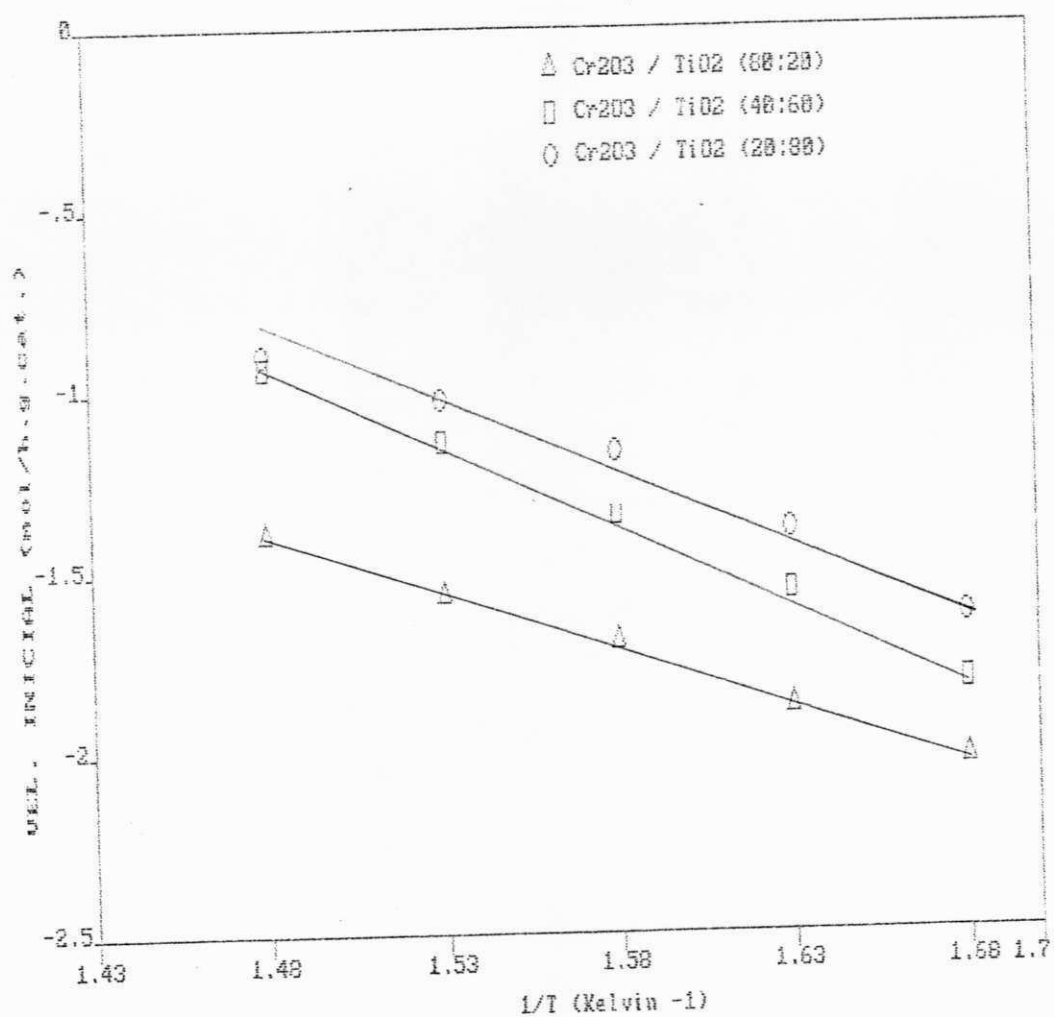


FIGURA 15: Conversão percentual da desidrogenação em função da temperatura de calcinação.

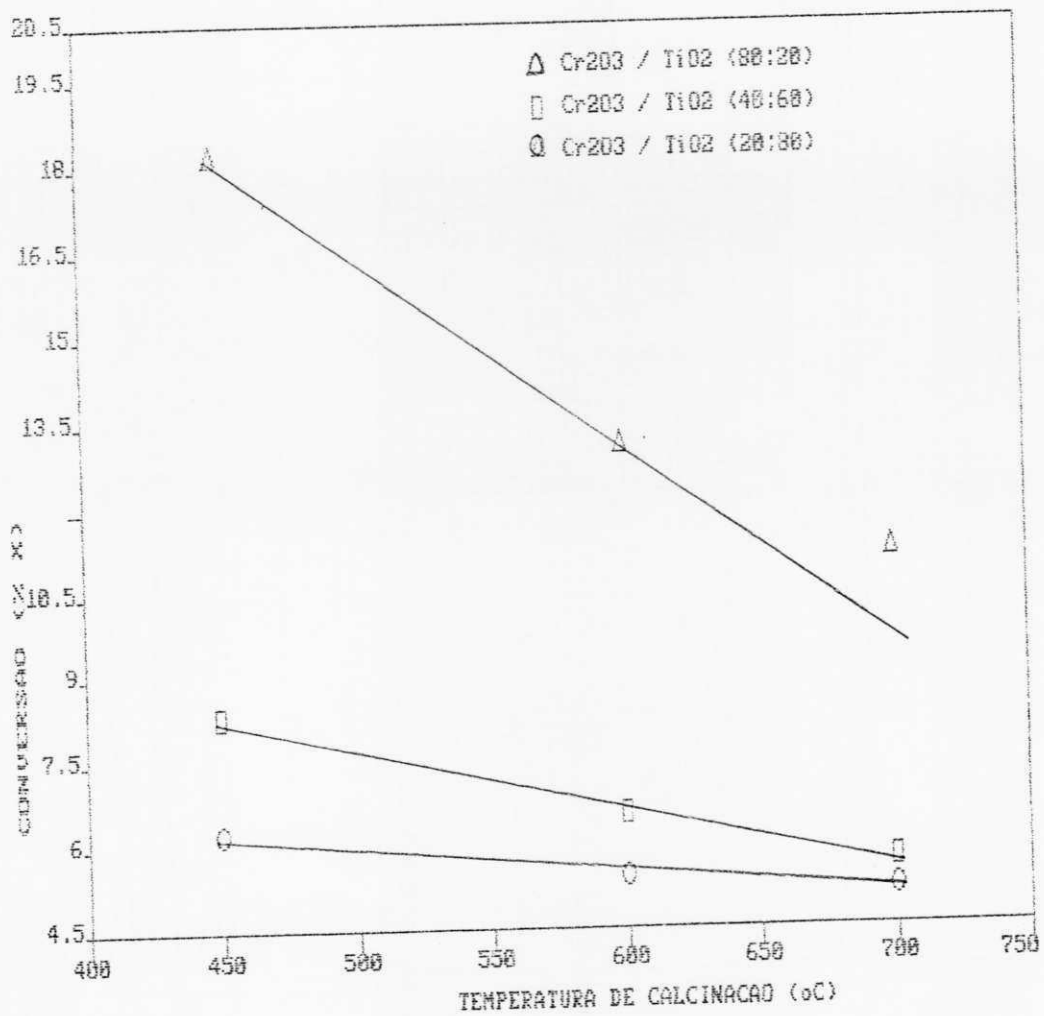


FIGURA 16A: Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 10:90, calcinação a 450°C .

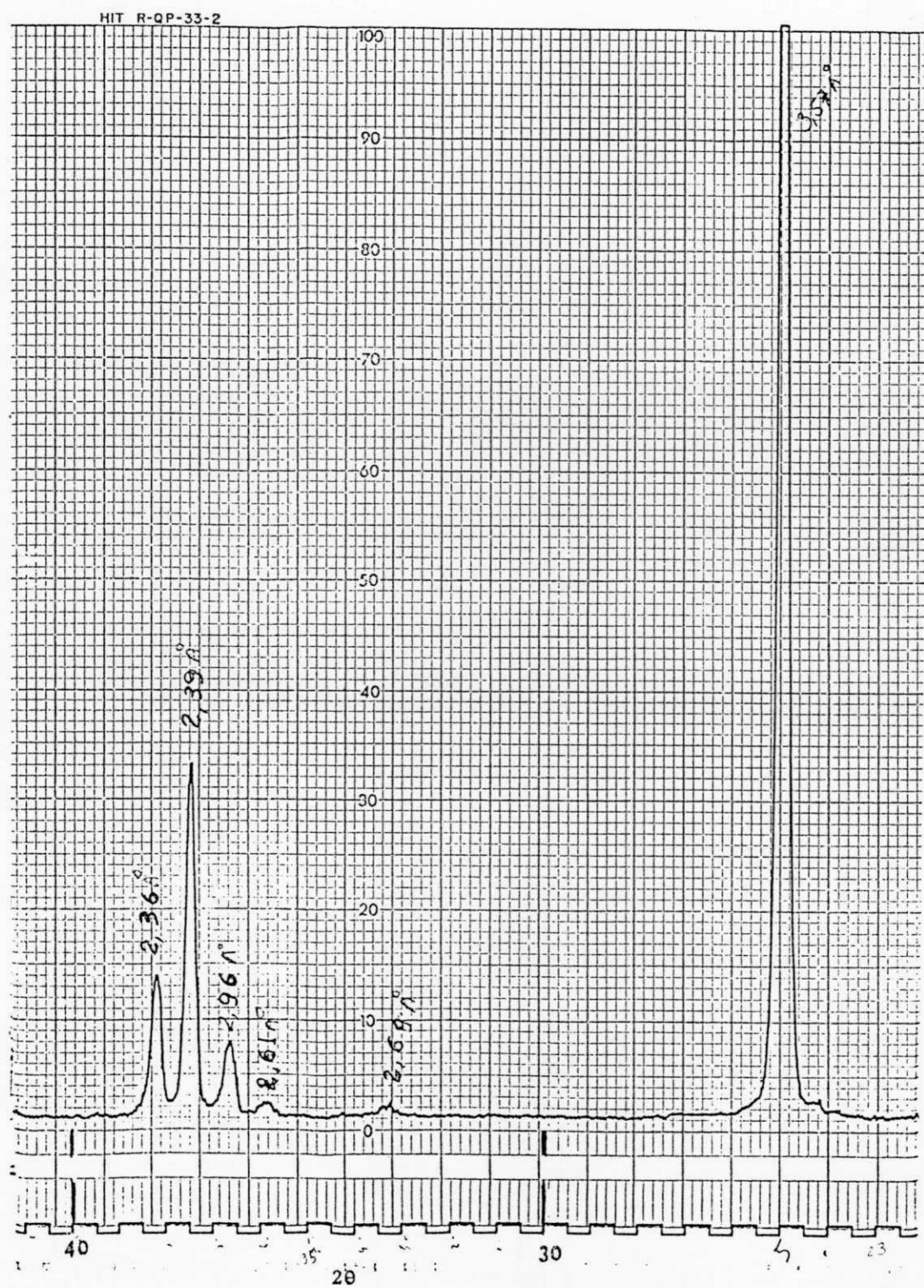


FIGURA 16B: Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 10:90, calcinação a 450°C .

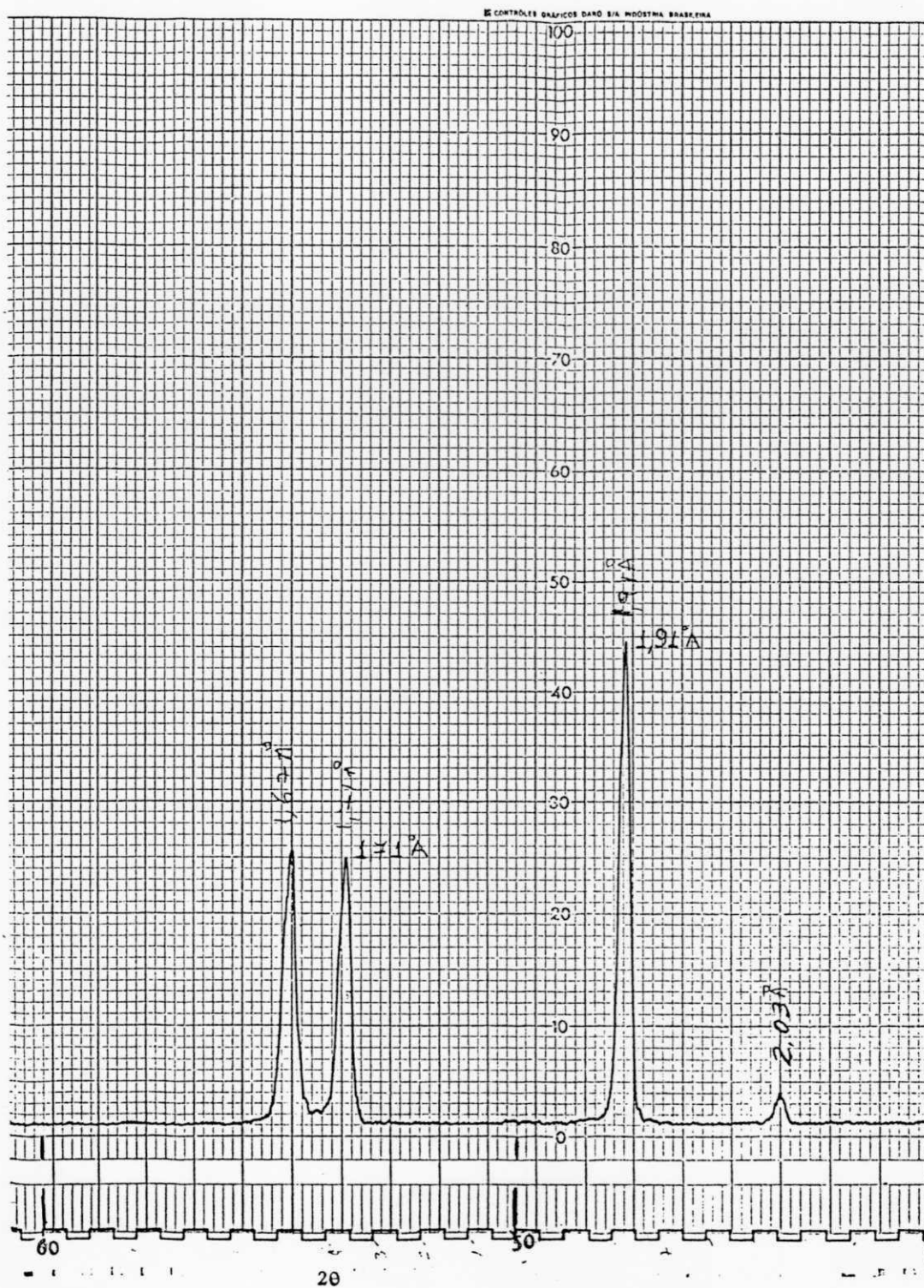


FIGURA 16C: Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 10:90, calcinação a 450°C.

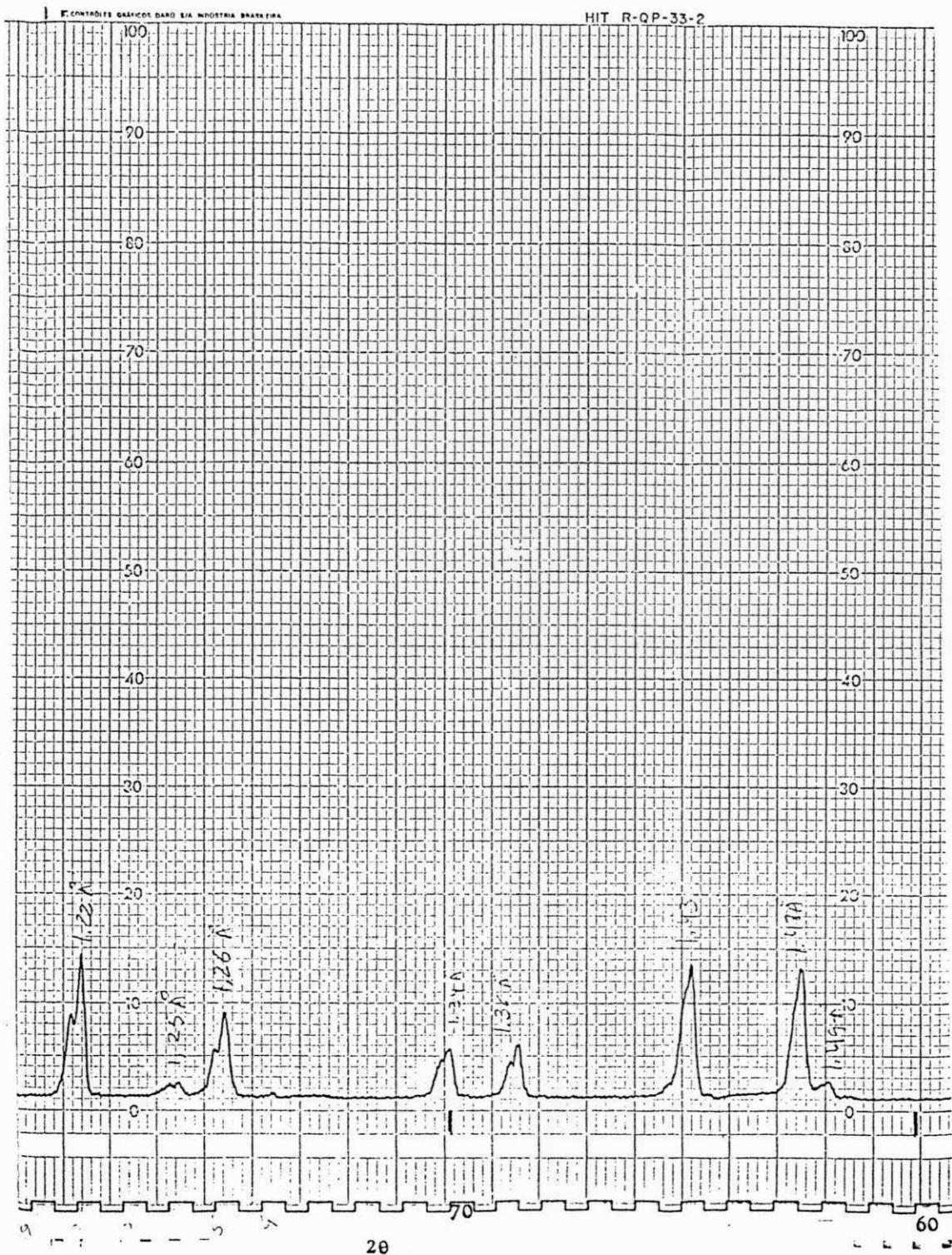


FIGURA 17A: Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 30:70, calcinação a 450°C.

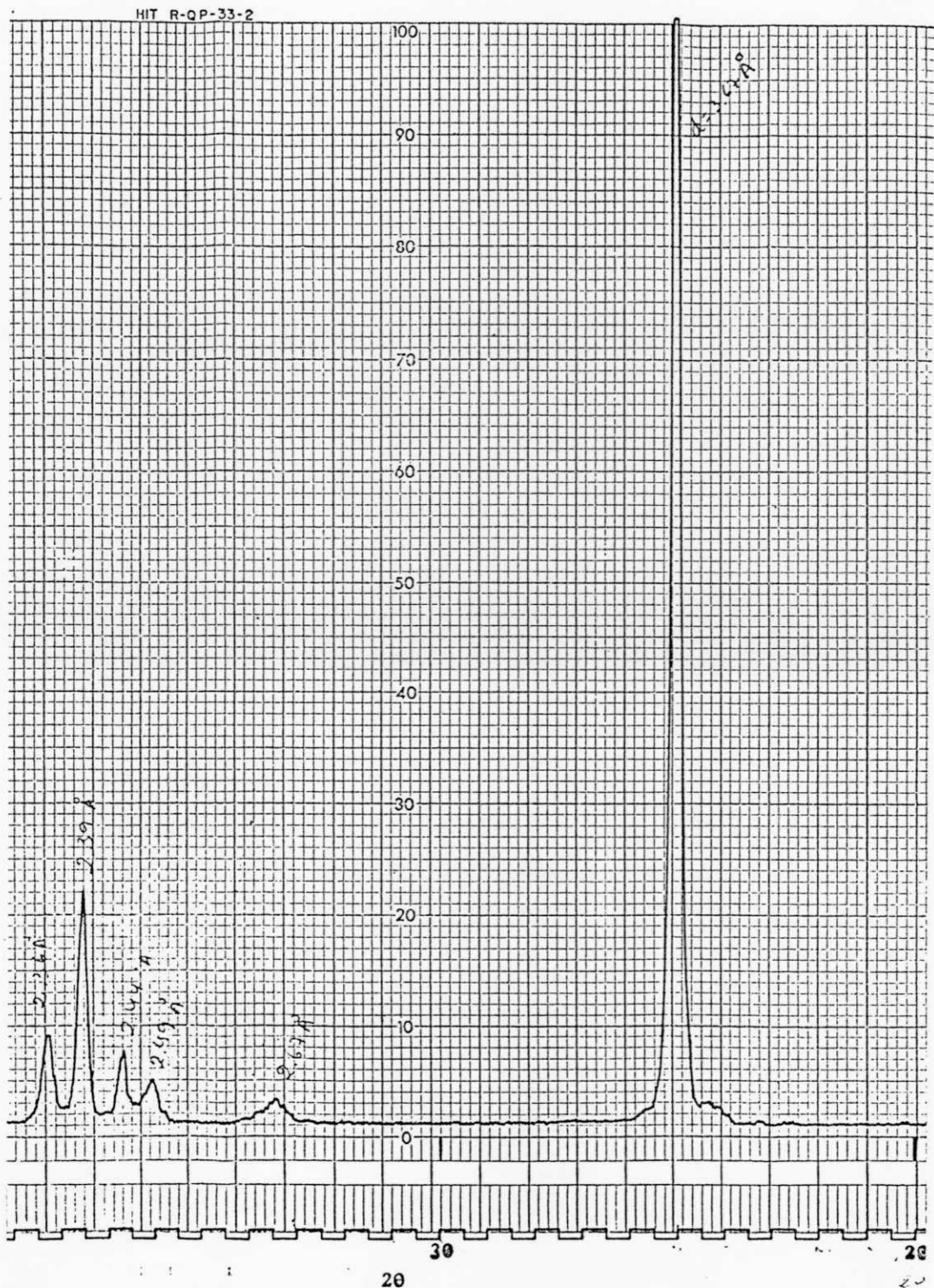


FIGURA 17B: Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 30:70, calcinação a 450°C .

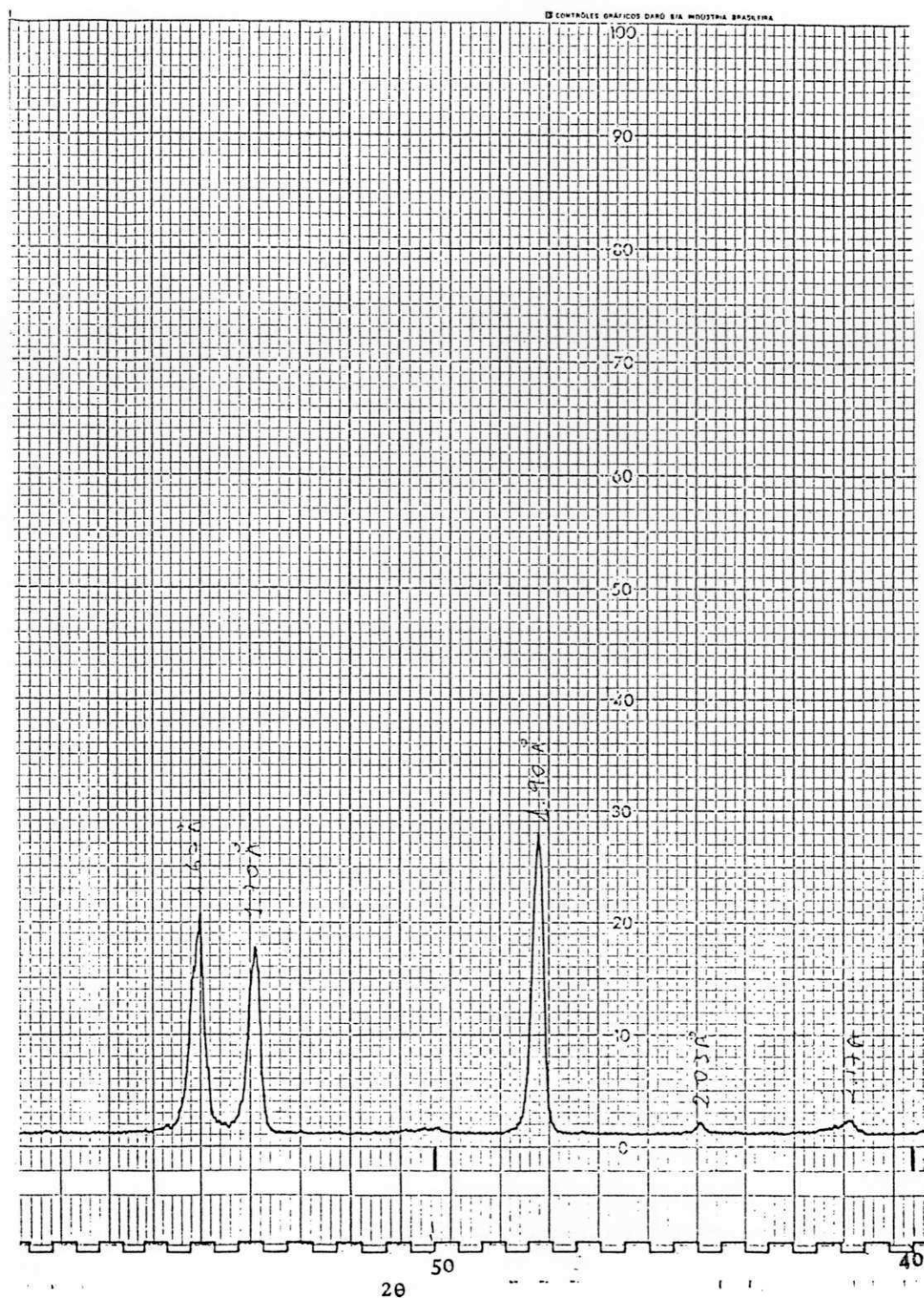
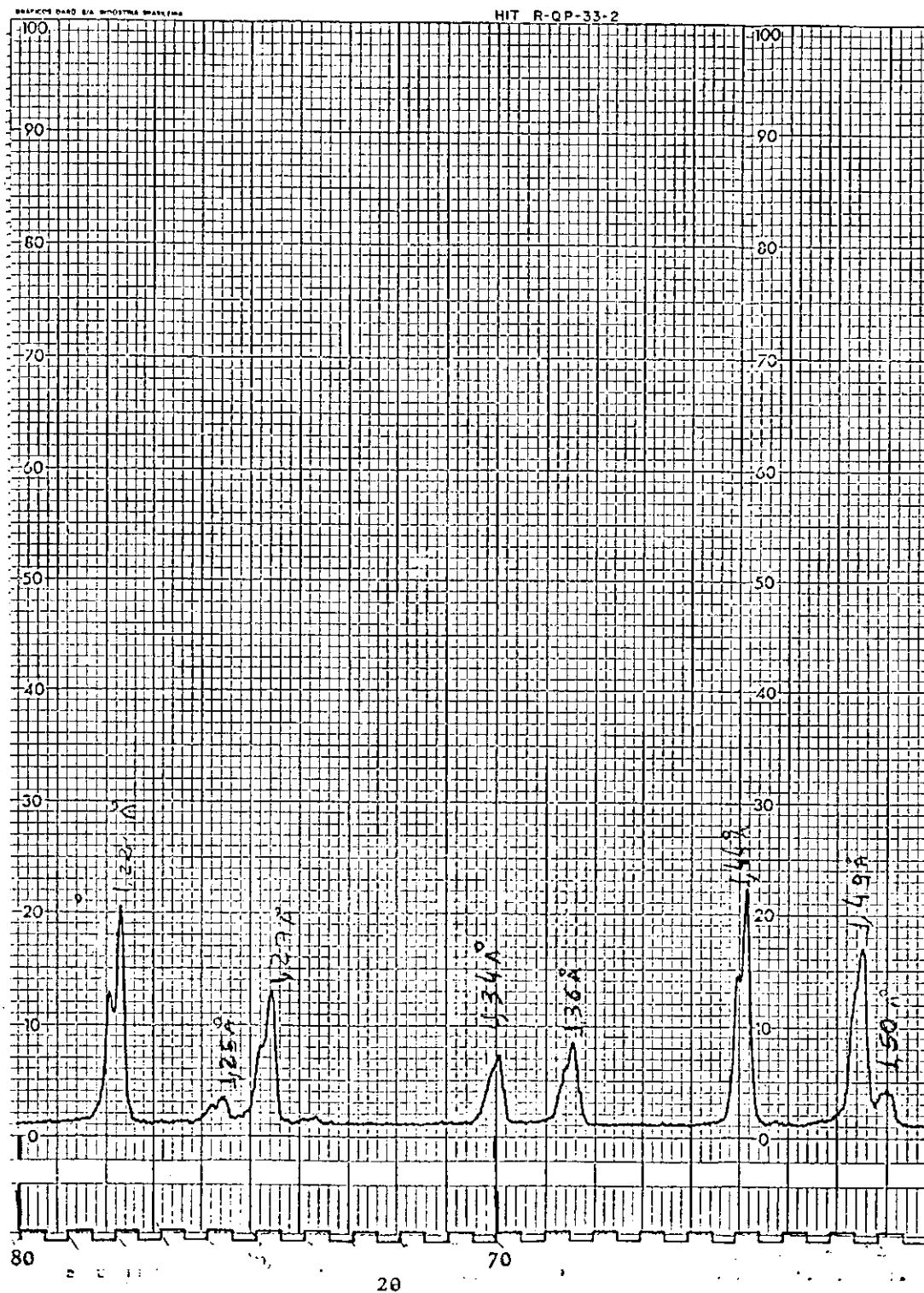


FIGURA 17C: Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de composição 30:70, calcinação a 450°C .



REFERÊNCIAS

01. CIOLA, R. "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.15.
02. IPATIEFF, V.N. Ber., 34, 3579, 1901, em: "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.334.
03. IPATIEFF, V.N. "Catalytic Reactions at High Pressure and Temperatures" Nova York, Macmillan, 1935, em: "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.334.
04. IPATIEFF, V.N. Ber., 34, 9595, 1901, em: "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.334.
05. SABATIER, P. e SENDERENS, J.B. Comptes Rendus, 136, 738, 1903, em: "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.334.
06. GERLOFF, U. (BASF). US 3318955; CA 65, 21451 w, 1966, em: "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.334.
07. BAUMGARTNER, J.B. "Influência dos métodos de preparação de catalisadores CuO/ZnO na desidrogenação do isopropanol". Tese de mestrado Dept ' de Eng. Química, UFPb, (1985).
08. BASTOS, M.M. "Preparação e atividade catalítica de catalisadores de Cr₂O₃:ZnO na reação de desidrogenação do isopropanol". Tese de mestrado Dept ' de Eng. Química, UFPb, (1985).

09. SILVA, A.M. "Efeito difusivo externo sobre a Atividade Catalítica dos Catalisadores Al_2O_3/ZnO e Cr_2O_3/ZnO ". Tese de Mestrado, UFPb, (1990).
10. SUEN, T.J., CHIEN, T.P. e CHU, P.S., "Influence of external factors in catalytic reactions" Dehydrogenation of ethyl Alcohol with copper catalyst" Industrial and Engineering Chemistry Vol. 34, n° 6, 1942.
11. MARTINS, R.L., et alii, "Estudo da Influência da Temperatura de Calcinação de alumina na reação de desidrogenação do etanol". 1° Seminário de Catálise, 1984.
12. SWARNAKAR, R. e FOSSY, M.F., "Influência de Acetona sobre a atividade de $CuO-ZnO$ na desidrogenação. Rio Grande do Sul, 1987, 4° Seminário de Catálise - IBM.
13. BALÁZ, P., "Influence of thermal activation of chalcopyrite on activity and selectivity of catalytic decomposition of isopropyl alcohol". React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 36, No. 2, 287-293 (1988).
14. HALE, J.E.P. 427, 631, 1935 em: "Fundamentos ..." op. cit 01.
15. HSA. Pat. n° 1.400.247. STEFFENS, J.A. 1991 em: "Fundamentos ..." op. cit. 01.
16. DUNBAR, R.E.J. Org. Chem., 3:242, 1958 em: "Fundamentos ..." op. cit. 01.

17. PLANDVSKAYA, I.P. Kinet. Katal, 2:408, 1961 em: "Fundamentos ..." op. cit. 01.
18. TSAD, W. (Lummus Co.) Chem Eng., 77(11): 118, 1970, em: "Fundamentos ..." op. cit. 01.
19. MONTEDISON. Dados Industriais, em: "Fundamentos ..." op. cit. 01.
20. FRIDMAR, V. Z., et alii, "Catalytic properties and structure of cooper-chromium catalysts for the dehydrogenation of cyclohexonal", Kinetika i Kataliz, Vol. 29 No. 3, pp. 621-625, May-June, 1988.
21. MEDVEDEVA, O.N., SHESTAKOVA, O.N. and BADRIAN, A.S., Azotn. Prom., GIAP, Moscou (1973), N' 2, p. 13, op. cit 21.
22. KOMAROV, V.S., FRUS, M.D., BEL'SKAYA, R.J. et alii., USSR Inventor's Certificate 978.909, BYULL. Izobret., n' 45 (1982), op. cit 21.
23. "... Certificate 660.701, BYULL. Izobret., n' 17 (1979).
24. LIMA, R. e KURIACOSE, J.C. "Influence of products on the catalytic activity of a ZnO-Al₂O₃ Catalyst: Dehydrogenation of Isopropanol". Indian Journal of Chemistry, Vol. 10, Jan, 1972.

25. KRYLOV, O.V. "Catalysis by Nonmetals" New York, Academic press, 1970. p. 283.
26. BALANDIN, A.A. "Advance in Catalysis", x, 1958, em Ciola. R. " Fundamentos da Catálise" op. cit. 01, p. 338
27. ZNABROVA, G.M. DOKL. AKAD. NAVK SSSR, 133, 1960 em Ciola. R. " Fundamentos da Catálise" op. cit. 01, p. 338.
28. RAMASWAMY, A.V.J. " Ind. Chem. Soc." 48:145, 1971 em Ciola. R. " Fundamentos da Catálise" op. cit. 01, p. 339.
29. GARCIA DE LA BANDA, A. Real Soc. Esp. Fis. Quim., 62, 1966, em Ciola. R. " Fundamentos da Catálise" op. cit. 01, p. 339.
30. WELDON, J. e SENKAN, S.M., "Catalytic Oxidation of CH_2Cl by Cr_2O_3 " Combust. Sci. and Tech., Vol. 17, p. 229-237, 1986.
31. KRYLOV, O.V. " Catalisis by nonmetals" New York, Academic Press, 1970. p.283.
32. CLAPETTA, F.G. and PLANCK, C.J. Catalysis, ed. EMMET P.H. Vol. 1, (1953) p. 324.
33. POLOVKINA, T.S. AZOTN. PROM., GIAP, MOSCOU (1983) n' 2, p.10.
34. KRAUS, et alii, "ACTIVE Centres on Chromium oxide-zinc oxide catalysts for dehydrogenation." Collection Czechoslov Chem. Commun, Vol. 41 (1978).
35. PARLITZ B., et alii : J. Catal. (in press).

36. RICHTER, M. and OHLMANN G. * Influence of Cr Loading on the catalytic properties of $\text{CrO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts in 2-propanol conversion. *React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 29, N° 1, 1985.
37. SCHAML, M., "Preparação de catalisadores". COPPE, Rio de Janeiro, 1989.
38. MELO, A., SCHMAL, M. * Efeito de Temperatura de redução do $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre hidrogenação seletiva*. XI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Vol. 1, p. 99-104 (1989).
39. SPENCER, M.S. 1983, "Models of Strong Metal Support Interaction (SMSI) in platinum of titanium dioxide catalysts, J. Catal.
40. BRUMBERGER, H., et al. 1985. *Investigation of the SMSI catalyst platinum/titanium dioxide by small angle x-ray scattering. J. Catal.
41. KOZLOWSKI, R., et al. 1983 X-ray absorption fine structure investigation of vanadium (V) oxide, titanium oxide (IV) oxide catalysts. J. Phys. Chem.
42. LIV, Y.C.; GRITTIN, G.L.; CHAN, S.S.; and WACHS, I.E., 1985, Photo-oxidation of methanol using $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$: catalyst structure and reaction selectivity, J.Catal.
43. SACHETT. C.M.M., DA SILVA, P.N., LAW, et alii *Modifications de L'acidité d'une Alumine de Transition par La presence de traces de sodium* Bulletin de La Societé Chimique de France, 3, 1989.

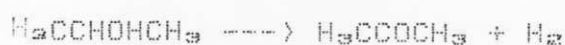
44. STILES, A.B., "Catalyst supports and supported catalysts" butterworth. publishers - USA. 1987.
45. CORRIGAN, T.E., "Interpretation of Kinetic Data-I" Chemical Engineering, 61, 199-204, 1955.
46. CORRIGAN, T.E., et al "Chemical Eng. Abr., Mai., Jun., Jul., 1955.
47. DOWDEN, D.A. and BRIDGER, G.W., "The testing of heterogeneous catalysts". Advances in catalysis, 9, 669, 1957.
48. CHAMPERS, R.P. and BOUDART, M., "Lack of dependence of conversion on flow rate in catalytic studies" J. Catal., 6, 141-145, 1966.
49. MOLSTAD, M.C. and DODGE, B.F. "Zinc-oxide-chromium oxide catalysts for methanol synthesis" Yale University. New Haven, comm. Industrial and Engineering Chemistry Vol. 27, n° 2 (1935).
50. SMITH and HAWH. J. PHYS Chem, 32, 420 (1928), em: "Behavior of zinc oxide e zinc oxide-chromium oxide catalysts in the decomposition ..." Journal Phisic Chem, 32, 1743, 1928.
51. SMITH and HAWH. J. PHYS Chem, 32, 415 (1928), em: "decomposition of methanol over catalysts composed of oxide of zinc and chromium." Industrial and Engineering Chemistry vol. 21, n° 11, 1929.

52. CONSTABLE, F.H. Proc. Roy Soc., A. 108: 255, 1925, em:
"Fundamentos da Catálise". op. cit. 01.
53. BALANDIN, A.A., Advances in Catalysis, X: 96, 1958, em:
"Fundamentos da Catálise". op. cit. 01.
54. FAL'HOWSKII. Kinet. Katal. Akad. Nauk. SSSR, Sb, Statei,
1960: 120; CA 57, 11903b, em: "Fundamentos da Catálise". op.
cit. 01.
55. CHENG O SUN. Hua Hsueh Pao, 31 (1): 7, 1965; CA 63, 454 h.,
em: "Fundamentos da Catálise". op. cit. 01.

APÊNDICE

A) Cálculo da conversão percentual do isopropanol, em função da taxa de evolução do gás hidrogênio que evoluiu da reação de desidrogenação do isopropanol, a pressão atmosférica de 1 atm.

A reação de desidrogenação do isopropanol pode ser escrita:



Propriedades do isopropanol à 25°C

- densidade (d) = 0,7812 g/ml
- peso Molecular (PM) = 60,10 g/mol

A.1) Cálculo do fluxo de alimentação (Fm) em moles/seg.

$$\frac{d}{\text{PM}} = \frac{0,7812 \text{ g/ml}}{60,10 \text{ g/mol}} = 0,0129$$

Para um fluxo qualquer de alimentação (F) em ml/h, teremos um fluxo molar (Fm) em moles/s:

$$F_m \text{ (moles/s)} = F \text{ (ml/h)} \cdot 0,1299 \text{ (moles/ml)} / 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}$$

$$F_m = F \times 3,6106 \cdot 10^{-6} \text{ moles/seg}$$

A.2) Cálculo do número de moles de hidrogênio à 25°C, 298 K. 1 mol de H₂ possui 22,4 litros de H₂ à 273 K, a 1 atm.

$$\text{então } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{22,4 \text{ l}}{V_2} = \frac{273 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 24,4512 \text{ l}$$

se 1 mol de H_2 à $25^\circ C$ ---- 24,4512 litros de H_2

então / (moles) de H_2 ---- $V(ml) \cdot 10^{-3}$ litros de H_2

$$/ = \frac{V(ml) \cdot 10^{-3} \text{ litros}}{24,4512 \text{ litros}} \text{ moles de } H_2$$

A.3) Cálculo da conversão percentual $X(\%)$ do isopropanol em função da taxa de evolução do gás hidrogênio.

A estequiometria da reação acima indica uma relação de 1 mol de álcool para 1 mol tanto de hidrogênio como da acetona formada. Portanto, a capacidade de conversão da desidrogenação do isopropanol é igual a capacidade de formação do hidrogênio. Sendo assim, a conversão do isopropanol será calculada a partir do número de moles de hidrogênio formado durante a reação.

A conversão do isopropanol é calculada como:

$$X(\%) = \frac{\text{Número do moles do isopropanol reagido/seg}}{\text{Número do moles do isopropanol inicial/seg}} \cdot 100$$

O número de moles do isopropanol reagido/seg será igual a

$$\frac{(V (ml) \cdot 10^{-3} / 24,4512) \text{ moles de } H_2}{t (s)}$$

e o número de moles do isopropanol inicial/seg será igual ao fluxo de alimentação em moles/seg, ou seja,

$$F(ml/h) \cdot 3,61 \times 10^{-6}$$

$$\text{Portanto } X (\%) = \frac{V(\text{ml}) \cdot 10^{-3} / 24,4512}{t (\text{seg}) \cdot F (\text{ml/h}) \cdot 3,6106 \cdot 10^{-6}} \cdot 100$$

$$\begin{array}{|l} \hline X (\%) = \frac{1132,6954 \cdot V (\text{ml})}{F (\text{ml/h}) \cdot t (\text{seg})} \quad \text{A.3.3} \\ \hline \end{array}$$

B) Cálculo da velocidade da reação de desidrogenação do isopropanol em função da taxa de evolução do hidrogênio gasoso.

$$v. (\text{moles/h.g.de cat.}) = \frac{F(\text{ml/h}) \cdot 0,0129 \text{ mol/ml} \cdot X (\%)}{100 \cdot W(\text{g})} \cdot f$$