

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO  
DE CATALISADORES  $ZnO/CuO$  NA DESIDROGENAÇÃO  
CATALÍTICA DO ISO PROPANOL

*JOÃO BATISTA BAUMGARTNER*

Campina Grande - PB  
Dezembro - 1985

**INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ZnO/  
CuO, NA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ISOPROPANOL**

JOÃO BATISTA BAUMGARTNER

**INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ZnO/  
CuO, NA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ISOPROPANOL**

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : **TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
NÃO-METÁLICOS**

**DR. RAMDAYAL SWARNAKAR (UFPb)**

- Orientador -

**DR. SHANTAPPA SIDRAMAPPA JEWUR (UFRN)**

- Co-Orientador -

CAMPINA GRANDE  
DEZEMBRO - 1985

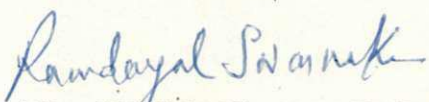
**DIGITALIZAÇÃO:**

**SISTEMOTECA - UFCG**

INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ZnO/  
CuO NA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ISOPROPANOL

JOÃO BATISTA BAUMGARTNER


DISSERTAÇÃO APROVADA EM / /

  
DR. RAMDAYAL SWARNAKAR

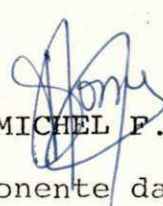
Orientador

DR. SHANTAPPA SIDRAMAPPA JEWUR

Co-Orientador

  
DR. KEPLER B. FRANÇA

Componente da Banca

  
DR. MICHEL F. FOSSY

Componente da Banca

CAMPINA GRANDE

DEZEMBRO - 1985



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR

CPGEQ - COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

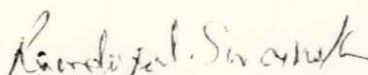
COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO  
ALUNO JOÃO BATISTA BAUMGARTNER

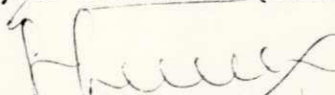
TÍTULO: INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES  
ZnO/CuO NA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ISOPROPANOL"

COMISSÃO EXAMINADORA:

PARECER

  
Prof. Ramdayal Swarnakar (Doutor)

Aprovado

  
Prof. Shantappa Sidramappa Jewur (Doutor)

Aprovado

  
Prof. Michel François Fossy (Doutor)

Aprovado

  
Prof. Kepler Borges França (Doutor)

Aprovado

Campina Grande, 30 de dezembro de 1985

## AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. José Hernan Castro y Castro, professor da UFSCar, por ter aberto os meus olhos para o importante mundo da Catálise.
- Aos Drs. Martin Schmall, Yiu Lau Lam, Roger Fretty e de mais componentes do Plano Integrado de Catálise (CAT-PRONAQ), o apoio e incentivo.
- Ao professor Dr. Michel F. Fossy, coordenador do Projeto de Catálise do DEQ/CCT/UFPb.
- À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa da Professora Dra. Odelsia L. S. Alcina.
- Ao Prof. José Marques de Almeida Júnior, coordenador do Laboratório de Análises Mineraias, pela autorização e uso de seus equipamentos.

- Ao Prof. José Avelino Freire pela inestimável ajuda nas análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, especificamente o Departamento de Química que franqueou o uso do laboratório onde foram realizados os ensaios de atividade catalítica.
- Ao Gilvan Muniz da Silva pela ajuda nos ensaios de adsorção do ácido esteárico.
- Ao Flávio Cândido da Silva pelos desenhos e gráficos.
- À Lucimar Ribeiro Gomes Andrade pelo excelente trabalho de datilografia.
- Ao Dr. S. S. Jewur pelo incentivo e co-orientação.
- Ao Dr. Ramdayal Swarnakar pela amizade sincera e segura orientação ao curso desse trabalho.

Eu considero um **privilégio** ter tido a oportunidade de trabalhar com eles.

## DEDICATÓRIA

**passado** - A meus pais, onde quer que possam se encontrar, ofereço esse trabalho, como prova da estima que lhes dediquei (in memorian).

**presente** - À minha esposa, Ermínia: O fruto sô cai quando maduro. Na certeza do aqui - e do agora, construimos nossas vidas.

**futuro** - Aos meus filhos Adriano e Gabriel: Quiçã um dia esse esforço possa ser tomado como exemplo.

**para todo**

**o sempre** - Ao Professor **Demosthenes Santos Correa** abnegado professor de Química de um Colégio Estadual, no interior do Estado de São Paulo: Dedicacão, Trabalho, Amor ! O seu exemplo permanece!! (In memorian).

SEÇÃO DE REFERÊNCIA



## ABSTRACT

The binary ZnO/CuO system has been reported in the literature as a very good catalyst for the synthesis and decomposition of methanol, particularly at a composition of 70:30::ZnO:CuO. It was, therefore, decided to study the influence of the methods of preparation on the activities of these catalysts.

The objectives of the present work were the followings:

- preparation of ZnO/CuO Catalysts with chemical Compositions identical and equal to 70:30::ZnO:CuO , using methods: co-precipitation of copper and zinc hydroxides, precipitation of Cu(OH)<sub>2</sub> on ZnO, sol vent evaporation of copper and zinc nitrate solution, and mechanical mixing of copper and zinc oxides.
- performance of different thermal treatments and calcinations at different temperatures.

- evaluation of the catalytic activities of the prepared and thermally treated catalysts, using the decomposition of isopropanol as a model reaction, at constant space-velocity and pressure, and
- determination of the influence of reaction temperature on the activities of the catalysts.

It was observed that all the prepared catalysts have been selective for the reaction of isopropanol dehydrogenation. The activities of the catalysts are influenced notably by the reaction temperature and that the better results of isopropanol conversion have been obtained by the catalysts prepared by evaporation of solvent method.

## RESUMO

O sistema binário ZnO/CuO tem sido relatado na literatura como um bom catalisador para a síntese e decomposição do metanol, particularmente na composição 70:30::ZnO:CuO. Decidiu-se, então, estudar a influência dos métodos de preparação sobre as atividades desses catalisadores.

Os objetivos do presente trabalho foram:

- preparar catalisadores do sistema ZnO/CuO com composições químicas idênticas e iguais a 70:30::ZnO:CuO, usando vários métodos, a saber: co-precipitação dos hidróxidos de cobre e zinco; precipitação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sobre ZnO; evaporação do solvente da solução dos nitratos de cobre e zinco; e mistura mecânica dos óxidos de cobre e zinco.

- proceder a tratamentos térmicos diferentes e a temperaturas de calcinação distintas.

- avaliar a atividade catalítica dos catalisadores obtidos e tratados termicamente, usando a reação-modelo de

decomposição do isopropanol, mantendo-se constantes a velo  
cidade espacial e a pressão, e

- determinar a influência da temperatura de reação  
sobre a atividade dos catalisadores.

Observou-se que todos os catalisadores obtidos, foram  
seletivos para a reação de desidrogenação do isopropanol ;  
houve uma marcada influência da temperatura da reação na a  
tividade dos catalisadores, e o método de obtenção que apre  
sentou os melhores resultados de conversão do isopropanol,  
foi o de evaporação do solvente.

## ÍNDICE

	PÁGINA
LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	II
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 - A Decomposição Catalítica de Álcoois e as Propriedades Características dos Sólidos para Promovê-la.....	6
2.2 -- Desidrogenação do Isopropanol e Mecanismos Propostos.....	11
2.3 - Métodos de Preparação de Catalisadores....	17
2.3.1 - Método da Precipitação.....	18
2.3.2 - Método da Co-precipitação.....	20
2.3.3 - Método da Impregnação.....	20
2.3.4 - Método da Mistura Mecânica.....	21

	PÁGINA
2.4 - Adsorção sobre Superfícies Sólidas.....	23
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
3.1 - Drogas e Reagentes Utilizados.....	28
3.2 - Métodos.....	30
3.2.1 - Preparação das Soluções Precursoras.....	30
3.2.2 - Preparação dos Catalisadores.....	31
3.2.2.1 - Método da Co-precipitação .	31
3.2.2.2 - Método da Evaporação do solvente.....	33
3.2.2.3 - Método da Precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sobre $\text{ZnO}$ .....	36
3.2.2.4 - Método da Mistura Mecânica.....	35
3.2.3 - Método de Calcinação.....	36
3.2.4 - Avaliação da Atividade Catalítica.	36
3.2.5 - Análise dos Produtos Condensáveis, por Cromatografia Gasosa.....	39
3.2.6 - Adsorção do Ácido Esteárico.....	40
<b>4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1 - Resultados.....	42

4.1.1 - Influência do Método de Preparação dos Catalisadores.....	42
4.1.2 - Influência da Temperatura de Calcinação.....	43
4.1.3 - Influência da Temperatura de Reação.....	44
4.1.4 - Adsorção do Ácido Esteárico....	44
4.1.5 - Seletividade.....	45
4.2 - Discussão.....	46
4.2.1 - Influência do Método de Preparação dos Catalisadores.....	46
4.2.2 - Influência da Temperatura de Calcinação.....	48
4.2.3 - Seletividade e o Efeito da Temperatura .....	51
4.2.4 - Adsorção do Ácido Esteárico....	52
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	54
5.1 - Conclusões.....	54
5.2 - Sugestões.....	55

TABELAS .....	57
FIGURAS .....	61
APÊNDICE I.....	96
APÊNDICE II.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	104
BIBLIOGRAFIA ADICIONAL .....	111



## LISTA DE TABELAS

- TABELA 1** - Atividade Catalítica Relativa de Vários Compostos Binários, na Decomposição do Álcool Isopropílico.
- TABELA 2** - Conversão do Isopropanol Baseado na Taxa de Evolução do Gás Hidrogênio, para Catalisadores Calcinados pelo Método Cerâmico, Obtidos por Vários Métodos.
- TABELA 3** - Conversão do Isopropanol, Baseado na Taxa de Evolução do Gás Hidrogênio, para Catalisadores Obtidos por Vários Métodos e Calcinados pelo Tratamento de Choque Térmico.
- TABELA 4** - Conversão do Isopropanol à Temperatura de Reação de 250°C (em porcentagem).
- TABELA 5** - Porcentagem de Adsorção do Ácido Esteárico.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Tipos Possíveis de Distribuição dos Componentes Ativos em Catalisadores Obtidos por Impregnação.
- FIGURA 2 - Curva Geral para Adsorção em Função da Temperatura.
- FIGURA 3 - Esquema de Montagem do Reator de Fluxo Contínuo.
- FIGURA 4 - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Obtido por Mistura Mecânica sobre a Atividade Catalítica de Desidrogenação do Isopropanol a Várias Temperaturas de Reação.
- FIGURA 5 - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Obtido por Co-precipitação sobre a Atividade Catalítica de Desidrogenação do Isopropanol a Várias Temperaturas de Reação.
- FIGURA 6 - Influência da Temperatura de Calcinação do Cata

lisador Obtido por Precipitação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Sobre Óxido de Zinco, Medida na Atividade Catalítica de Desidrogenação do Isopropanol a Várias Temperaturas de Reação.

FIGURA 7 - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Obtido por Evaporação do Solvente Sobre a Atividade Catalítica de Desidrogenação do Isopropanol a Várias Temperaturas de Reação.

FIGURA 8 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  sobre a Atividade Catalítica dos mesmos. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador CPP à  $400^\circ\text{C}$ .

FIGURA 9 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  sobre a Atividade Catalítica desses Catalisadores. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador CPP à  $600^\circ\text{C}$ .

FIGURA 10- Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  sobre a Atividade Catalítica desses Catalisadores, na Reação de Desidrogenação do Álcool Isopropílico. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador PZ à  $400^\circ\text{C}$ .

FIGURA 11- Efeito do Método de Calcinação dos Catalisado

res Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica desses Catalisadores, na Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador PZ à 600°C.

**FIGURA 12-** Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador ES à 400°C.

**FIGURA 13-** Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica na Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador ES à 600°C.

**FIGURA 14-** Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico". Catalisador M à 400°C.

**FIGURA 15-** Influência do Modo de Calcinação na Atividade dos Catalisadores Binários ZnO/CuO. Tratamento por Choque Térmico. Temperatura de 600°C. Catalisador Obtido por Mistura Mecânica.

**FIGURA 16-** Efeito da Temperatura da Reação sobre a Atividade Catalítica dos Catalisadores Binários ZnO/CuO, (Calcinação 400°C) na Reação de Desidrogena

ção do Isopropanol.

FIGURA 17- Efeito da Temperatura da Reação sobre a Atividade Catalítica de Catalisadores Binários ZnO/CuO, Calcinados à 600°C, na Reação de Desidrogenação do Álcool Isopropílico.

FIGURA 18- Efeito da Temperatura da Reação sobre a Atividade Catalítica de Catalisadores Binários ZnO/CuO, Calcinados à 800°C, na Reação de Desidrogenação do Isopropanol.

FIGURA 19- Isoterma de Adsorção do Ácido Esteárico sobre Catalisador ZnO/CuO.

FIGURA 20- Efeito da Temperatura de Calcinação sobre Catalisadores 70:30::ZnO:CuO Obtidos de Várias Maneiras, sobre a Porcentagem de Ácido Esteárico Adsorvido.

FIGURA 21- Cromatograma Padrão das Substâncias Álcool Isopropílico, Acetona e Água.

FIGURA 22- Cromatogramas dos Produtos Condensáveis Durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores CPP-4 e CPP-6.

FIGURA 23- Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante

a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores CPP-8 e PZ-4.

**FIGURA 24-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores PZ<sub>6</sub> e PZ<sub>8</sub>.

**FIGURA 25-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores ES<sub>4</sub> e ES<sub>6</sub>.

**FIGURA 26-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores ES<sub>8</sub> e M<sub>4</sub>.

**FIGURA 27-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores M<sub>6</sub> e M<sub>8</sub>.

**FIGURA 28-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores CPP 4/5 e CPP 6/5.

**FIGURA 29-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores PZ 4/5 e PZ 6/5.

**FIGURA 30-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante

a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores ES 4/5 e ES 6/5.

**FIGURA 31-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores M4/5 e M6/5.

**FIGURA 32-** Curvas de Aquecimento do Forno Mufla para Calcinção dos Catalisadores ZnO:CuO nas Temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C.

**FIGURA 33-** Efeito da Temperatura da Reação na Atividade Catalítica dos Óxidos de Zinco e Cobre, Calcina dos por Choque Térmico à 400°C, na reação de Desidrogenação do Isopropanol.

**FIGURA 34-** Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol utilizando CuO 4/5 e ZnO 4/5 como catalisadores.

**FIGURA 35-** Efeito da Temperatura de Reação sobre a Atividade Catalítica de Catalisadores Binários ZnO-CuO, Calcina dos à 600°C, na Reação de Desidrogenação do Isopropanol. (Porcentagem de Conversão Avaliada por Análise Cromatográfica)

## 1 INTRODUÇÃO

A substituição do carvão pelo petróleo, como matéria prima, propiciou uma revolução industrial sem precedentes na história das ciências, comandada pela CATÁLISE. O emprego de processos catalíticos homogêneos e heterogêneos com caminhos cinéticos mais vantajosos que os antigos processos térmicos, permitiram operações industriais mais rápidas, mais seletivas e mais econômicas. O resultado foi o desenvolvimento da refinação altamente científica do petróleo e da indústria petroquímica, com alterações radicais na tecnologia de fabricação de produtos.

Estima-se que atualmente, mais de 80% de todos os produtos industriais comercializados passam, numa de suas fases de produção, por processos catalíticos [1] e isso resume a importância que é dada à pesquisa na área de catálise, para produzir novos catalisadores e se otimizar os processos de fabricação desses produtos.

O Brasil, que não produz todo o petróleo que consome e importa 90% das suas necessidades em catalisadores, en



contra-se numa situação crítica com relação à pesquisa nessa área. De um lado, a busca de fontes energéticas alternativas que nos levaram ao PRÓ-ÁLCOOL (Programa Nacional do Alcool) e às pesquisas com óleos vegetais, exigem soluções brasileiras, uma vez que isso não afeta os países industrializados, suficientes em petróleo e exportadores da tecnologia com catalisadores. Por outro lado, mesmo considerando-se a petroquímica, há que se considerar a diferença do perfil de produção das refinarias brasileiras quando comparadas com suas similares norte-americanas e européias.

Nesses países industrializados, as refinarias de petróleo visam maximizar a produção de gasolina. No Brasil, devido mesmo ao PRÓ-ALCOOL, há excedente de gasolina, e deve-se maximizar a produção de outros derivados. Assim, os catalisadores importados usados atualmente pela Petrobrás, e que são responsáveis, em parte, pelo controle do peso molecular das frações geradas no processo de craqueamento do petróleo, não são considerados ideais para as condições de refino brasileiras [2]. Frente a importância dos assuntos a serem pesquisados, crítico é também, o número de pesquisadores envolvidos com o assunto catálise, nas instituições brasileiras, comparado com os países desenvolvidos. (Cinquenta pessoas, das quais apenas quinze especialistas, no Brasil, contra seiscentos doutores atuando no campo, na França, só para citar um exemplo.)

A formação de recursos humanos, o ensino e a pesquisa

em catalisadores são as metas a serem alcançadas pelo Plano Integrado de Catálise, do Programa Nacional de Apoio à Química (CAT-PRONAQ), criado em 1982, e com recursos do CNPq/FINEP (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq é Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP).

O Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, faz parte do Plano Integrado de Catálise, envolvido em pesquisas na área de Alcoolquímica, mais precisamente, síntese do metanol.

Muitos catalisadores têm sido citados na literatura para síntese do Metanol: catalisadores de óxido de zinco puro, catalisadores binários, consistindo de uma mistura íntima de óxidos e catalisadores de sistemas ternários e mesmo quaternários. Os sistemas binários mais importantes são : óxido de zinco e óxido de cobre; óxido de zinco e óxido de cromo; óxido de cobre e óxido de cromo. Os catalisadores ternários mais citados são: óxido de zinco, óxido de cobre e óxido de cromo; e óxido de zinco, óxido de cobre e alumina |3|.

Frolich et Allie |4| estudaram composições binárias de óxidos de cobre e zinco e determinaram que a composição 70:30::ZnO:CuO apresenta os melhores resultados tanto para síntese quanto para decomposição do metanol em pressões que

variavam de 50 a 100 atmosferas e temperatura na faixa de 220-250°C. O método de obtenção do catalisador binário, usado por Frolich foi o da co-precipitação com hidróxido de amônia como precipitante. Detalhes importantes na obtenção dos catalisadores não se encontram nas literaturas científicas, constituindo-se segredos industriais e patentes.

Muitas são as variáveis envolvidas em uma reação catalítica, podendo-se citar a temperatura, a pressão, a velocidade espacial e a espécie catalítica e sua pré-história.

O presente trabalho, fruto primeiro do grupo de pesquisa do DEQ/CCT/UFPPb, teve por objetivo estudar a influência da temperatura da reação, dos métodos de obtenção e pré-tratamento dado aos catalisadores mistos, binários, de óxidos de cobre e zinco (composição 70:30::ZnO:CuO), nas suas atividades catalíticas, mantendo-se constante a pressão e a velocidade espacial. A reação escolhida para testar a atividade catalítica dos catalisadores em estudo foi a reação-modelo de decomposição do isopropanol.

Essa dissertação está organizada da seguinte maneira:

Uma revisão bibliográfica dos assuntos pertinentes à presente pesquisa, tais como: decomposição de álcoois, de composição catalítica do isopropanol, métodos de preparação de catalisadores, avaliação das atividades catalíticas

e área específica, que consta no Capítulo 2.

Uma descrição suscinta dos materiais e métodos envolvidos no preparo, obtenção e tratamento prévio dos catalisadores, bem como dos métodos de avaliação das atividades catalíticas dos mesmos, que se encontra no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes de avaliação catalítica dos catalisadores preparados pelos vários métodos.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros encontram-se no Capítulo 5.

As fontes de consulta são listadas como referências bibliográficas, apresentadas segundo ordem de aparecimento no texto, e na bibliografia adicional organizada alfabeticamente.

Nos apêndices I e II, encontram-se detalhadamente descritos e com exemplos, os cálculos para tratamento dos dados experimentais, segundo a evolução de gases do reator e, por análise dos cromatogramas dos produtos condensáveis, respectivamente.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 - A Decomposição Catalítica de Álcoois e as Propriedades Características dos Sólidos para Promovê-la

A decomposição de álcoois pode ocorrer, basicamente de duas maneiras, quer por via térmica, quer por via catalítica. Da primeira maneira, tem-se uma desidrogenação, levando à formação de um aldeído e hidrogênio, se se tratar de álcoois primários e, à formação de cetonas e hidrogênio, se se tratar de álcoois secundários. Da segunda maneira, tem-se uma desidratação, levando à formação de uma olefina e água | 5 | . Quando a reação de decomposição ocorre em altas temperaturas ( $300-600^{\circ}\text{C}$ ) pode haver quebra das ligações carbono-carbono levando à formação de parafinas, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Quando a reação ocorre em temperaturas próximas à da ambiente, éter é o produto principal da reação.

Inúmeros estudos mostram que, para cada um dos modos de decomposição citados, se a reação for cataliticamente a

tivada, exigirá a presença de catalisadores específicos, quer seja para a reação de desidrogenação ou de desidratação. A escolha dos catalisadores específicos para essas reações pode ser feita com base nas características dos sólidos utilizados para promovê-las; tais como: comportamento ácido ou básico da superfície, propriedades eletrônicas de semicondutância, fator geométrico e distância entre o átomo do metal e o do não metal, entre outras.

De acordo com Roginskii [6], a maioria das reações catalíticas podem ser separadas em dois processos fundamentais:

- a) reações de oxidação-redução - que compreendem aquelas reações pertinentes aos processos de oxidação, redução, hidrogenação e desidrogenação, além de reações envolvendo compostos oxigenados instáveis. Essas reações são catalisadas por sólidos que possuem elétrons livres ou facilmente excitáveis ou seja, sólidos metálicos ou semicondutores. O mecanismo geralmente associado à essas reações é a transferência de elétrons do catalisador à substância reagente ou vice-versa; em outras palavras, as reações desse tipo são eletrônicas.
  
- b) reações ácido-base - que compreendem aquelas reações pertinentes aos processos de hidratação, desidratação, hidrólise, muitas reações de isomeri

zação, polimerização, etc... Tais reações são aceleradas por sólidos cujas superfícies apresentam caráter ácido ou básico. O mecanismo associado à essas reações envolve a transferência de prótons ou a criação de um par doador-receptor.

Fundamentado na premissa de que a decomposição de álcoois se processa por etapas [7] e levando em consideração o comportamento eletrônico dos catalisadores, pode-se afirmar que:

- a) a reação de desidratação requer um catalisador de caráter ácido e com condutividade extrínseca do tipo n (movimento de elétrons).
- b) a reação de desidrogenação requer catalisadores de caráter básico com condutividade extrínseca do tipo p (movimento de vacâncias ou buracos).
- c) assumindo para as reações catalíticas em geral , condutividades específicas, espera-se que quanto menor for a zona proibida (U) dos semicondutores, maior será a velocidade de reação de desidrogenação, pois facilitará a movimentação dos elétrons. A velocidade da reação é também afetada se no catalisador houver imperfeições cristalinas; uma imperfeição cristalina caracterizada por ausência de cations (vazios catiônicos em óxidos metálicos

do tipo compostos não estequiométricos) faz o catalisador comportar-se como um **semicondutor do tipo n**. Analogamente, imperfeições cristalinas onde temos excesso de cátions, configura-se o caso inverso e fará o catalisador comportar-se como um **semicondutor do tipo p**. A quimissorção de adsorbatos também modifica a natureza elétrica e a condutividade dos catalisadores, de maneira semelhante ao fenômeno de dopagem |8| poderá ser alterada para condutividade tipo **p** ou tipo **n**.

Garner |9| notou que a reação de desidrogenação de álcoois sobre óxidos semicondutores é uma reação do tipo aceitadora, segundo o conceito de Volkenshtein |10| das possibilidades de ligação entre a partícula quimissorvida e a superfície do sólido. Uma reação aceitadora envolve a transferência de elétrons do catalisador para a espécie adsorvida e é acelerada pelo aumento da concentração de elétrons.

A adsorção da molécula de álcool sobre o catalisador envolve dois pontos de contacto ou junção, relativos aos átomos superficiais do catalisador eletropositivo e eletro negativo. Para a escolha de catalisadores para as reações de decomposição de álcoois sobre óxidos metálicos vale a regra de que, quanto maior for a distância entre o metal e o oxigênio, tanto melhor ocorrerá a desidrogenação. Menores distâncias entre o átomo de Metal e o de Oxigênio, facilitam a reação de desidratação. Entretanto, um aumento no pa



râmetro da rede cristalina, propiciado por uma inversão ou transformação cristalográfica, auxiliará a reação de desidratação.

A desidrogenação de álcoois depende da temperatura, espécie catalítica e sua história, pressão e velocidade espacial.

As diferentes combinações desses fatores podem alterar os produtos da reação [11].

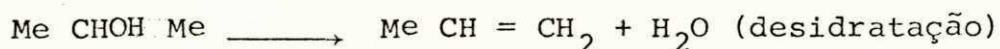
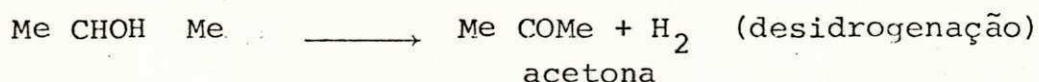
Aumentando-se a velocidade espacial, o tempo de contato será menor, o que acarreta uma diminuição na conversão. Com velocidades espaciais baixas, o tempo de contacto é maior, surgindo assim a possibilidade de reações entre produtos e/ou de produtos com reagentes. Isso acarreta uma perda da seletividade. Mantendo-se constante a temperatura e variando-se a velocidade espacial, descobrir-se-á um valor máximo para a velocidade espacial sem que surjam produtos secundários.

Na desidrogenação de álcoois, um aumento na temperatura corresponde a um aumento na conversão. Se, no entanto, houver interesse em apenas um produto, atingir-se-á um máximo de rendimento a uma dada temperatura, que por sua vez depende da velocidade espacial. A partir desse ponto haverá formação de produtos secundários [12].

A atividade do catalisador varia em função da temperatura e do tempo e, via de regra, pode se afirmar que, no início da reação, quanto maior for a temperatura, maior será a atividade catalítica. No entanto, o decréscimo da atividade com o tempo é muito mais acentuada para os que trabalham em altas temperaturas do que para os que trabalham em mais baixas temperaturas [13]. Maidonovskaya [14] notou que um catalisador de  $TiO_2$  a  $200-400^{\circ}C$  se torna, com o tempo da reação, cada vez mais específico na desidrogenação do etanol, provavelmente com uma diminuição na conversão. O mesmo fenômeno foi notado por CIOLA, com um catalisador de Co, Cr, Cu, suportados em asbesto, na desidrogenação do etanol [13].

## 2.2 - Desidrogenação do Isopropanol e Mecanismos Propostos

A decomposição do isopropanol é uma reação muito usada como modelo, quando se deseja estudar catalisadores. A razão para isso é que existe duas possibilidades para sua decomposição, que são:



Ambas as possibilidades são livres de reações secundárias

dárias |15| . Entretanto, acredita-se que haja a possibilidade de formação do éter isopropílico |16| desde que se trabalhe com velocidades espaciais lentas.

A reação de decomposição catalítica do isopropanol tem sido usada também como uma maneira de se avaliar a basicidade do catalisador |17| .

A desidrogenação de álcoois é um processo endotérmico e viável somente em altas temperaturas |18| .

A reação sobre uma superfície catalítica envolve uma série de eventos dos quais, geralmente, só um será o passo mais lento, e, portanto, o passo controlador da velocidade da reação. A decomposição do isopropanol consiste dos seguintes passos:

- I - adsorção do isopropanol
- II - reação na superfície
- III - dessorção dos produtos

Na desidrogenação do isopropanol, o passo controlador da velocidade da reação, é a dessorção da acetona | 8, 19|.

Com a finalidade de sistematizar algumas regras para a seleção de catalisadores para uso na decomposição de álcoois. Krylov |20| procedeu um minucioso exame da literatura disponível sobre a decomposição do isopropanol; procedeu

a um tratamento matemático e estatístico e expressou a atividade catalítica em termos da velocidade da reação por metro quadrado de superfície catalítica. Uma vez que os valores das atividades catalíticas obtidas, dessa maneira, nas referências, diferiam de ordens de magnitude, foram relacionados somente os mais conhecidos sistemas. Sob esse prisma, ZnO foi tomado como o catalisador modelo para a desidrogenação do álcool isopropílico, e associou-se-lhe uma atividade catalítica de 100 (ou 2 numa escala logarítmica). A  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi tomada como catalisador modelo para a reação de desidratação e associaram-lhe uma atividade relativa de 10 (ou 1 na escala logarítmica).

Os resultados parciais desse estudo, encontram-se listados na Tabela I - Atividade Catalítica relativa, de vários compostos binários na decomposição do álcool isopropílico.

É importante ressaltar a diferença entre as atividades catalíticas de espécies alotrópicas como a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{TiO}_2$  (anatase) e também a diferença de atividade entre óxidos do mesmo metal, mas com diferentes estados de oxidação, tais como FeO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

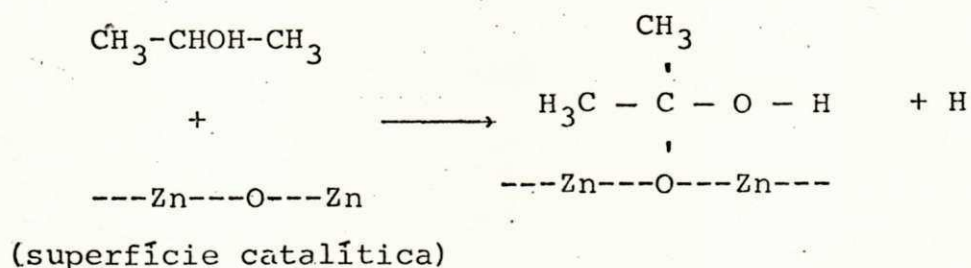
Desse mesmo trabalho, foi notado haver correlações entre:

- I - logarítmo da atividade catalítica e a distância entre o metal e o não metal, nos compostos binários.
- II - logarítmo da atividade catalítica e a largura da zona proibida (U).
- III - logarítmo da atividade catalítica e a diferença de eletronegatividade entre os elementos do composto binário. Quanto maior a diferença de eletronegatividade, menor a atividade catalítica.

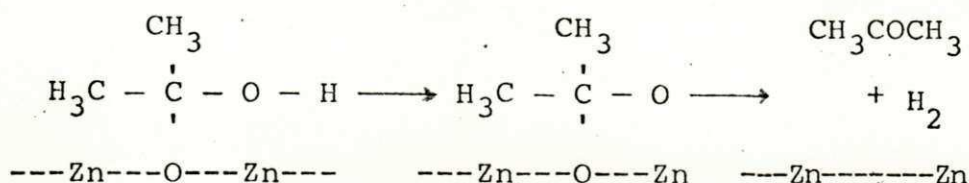
Essas correlações estão em harmonia com a teoria de seleção de catalisadores baseada nas teorias fundamentais da catálise.

O mecanismo associado às reações, em geral, dependem do catalisador empregado. Para a reação de desidrogenação do isopropanol sobre catalizador de ZnO, Krylov | 20 | sugeriu o seguinte mecanismo:

a) adsorção do isopropanol

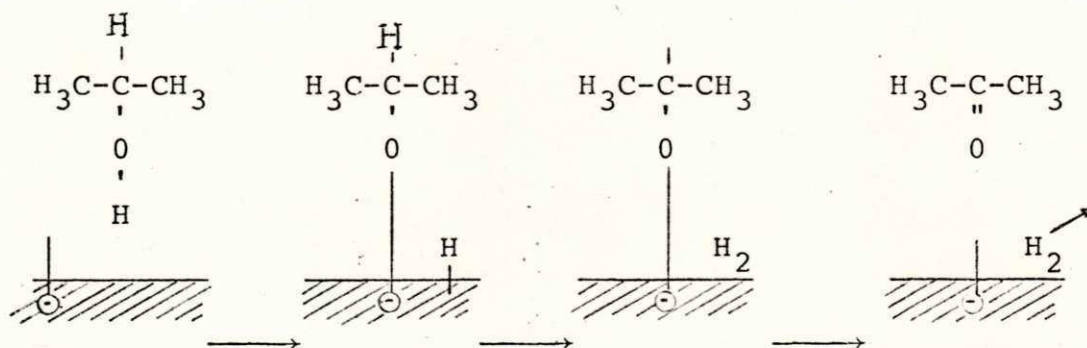


b) dessorção da acetona



Nesse mecanismo proposto a energia de ativação para a dessorção de acetona é maior que a de dessorção do H.

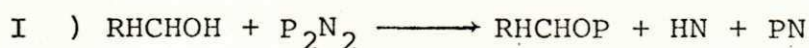
Volkenshtein [21] propôs o seguinte mecanismo:



superfície do catalisador com ligações insatisfeitas ou valências livres

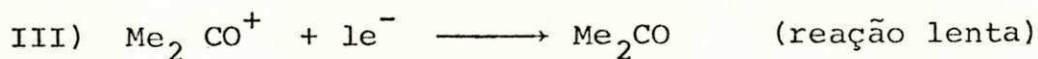
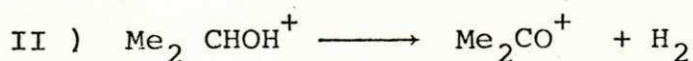
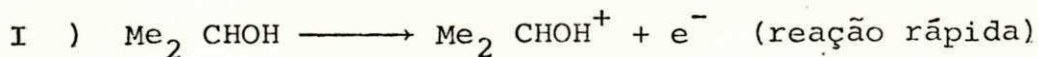
No primeiro estágio ocorre a reação entre a molécula de isopropanol com a valência livre da superfície e a formação do radical adsorvido  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$  e um átomo de hidrogênio, o qual, no segundo estágio, recombina-se com o átomo de hidrogênio, ligado ao carbono secundário para formar uma molécula de hidrogênio. O radical remanescente sofre dessorção e forma a molécula de acetona.

Balandin |22| sugeriu um mecanismo no qual há uma interação de quatro átomos do catalisador com uma molécula de álcool. Representando o modelo de Balandin para um álcool genérico e um catalisador, no qual P e N representam átomos de diferentes atividades (eletrodeficientes P e eletrodoadores N), tem-se:



Nesse modelo, a etapa que envolve maior barreira energética, é a quebra da ligação C - H. Existe uma diferença entre as forças de adsorção envolvidas com os centros P e N.

Znabrova |23| propôs um mecanismo para a desidrogenação do isopropanol, semelhante ao de Krylov.



Garcia de la Banda |24| propôs um mecanismo semelhan

te ao de Balandin, envolvendo dois sítios ativos do catalisador e no qual o passo determinante é o rompimento da ligação C-H.

### 2.3 - Métodos de Preparação de Catalisadores

A preparação de catalisadores é frequentemente descrita como uma arte. Fórmulas de catalisadores especificam detalhadamente os procedimentos em todo o processo, de maneira a se obter reprodutibilidade e também as propriedades desejadas.

A composição química do catalisador é indiscutivelmente o fator mais importante e que determina as propriedades catalíticas.

Mesmo com a composição química constante, as propriedades características dos catalisadores podem variar enormemente, dependendo das condições e dos métodos de preparação. Isto acontece devido às mudanças na natureza da interação entre os componentes do catalisador, o grau de dispersão, estrutura dos poros, variações cristalográficas e outros fatores que influenciam as reações catalíticas [25]. O principal objeto das pesquisas de fabricantes de catalisadores é identificar as propriedades físicas e químicas de maior relevância em uma aplicação qualquer importante, e desenvol



ver uma maneira de obtê-las, ou delas se aproximar, de maneira econômica, mesmo em largas escalas.

A maioria dos catalisadores é constituída de partículas metálicas, finamente divididas e uniformemente distribuídas em um suporte inerte, ou então de óxidos metálicos, suportados ou não, ou ainda de uma mistura de óxidos metálicos. Percebe-se claramente que um dos primeiros problemas a ser enfrentado é a obtenção dessa estrutura uniformemente distribuída; outro, é a obtenção de partículas de pequenas dimensões. Qualquer solução que atenda a essas solicitações pode ser tentada como método de preparação de catalisadores. As soluções mais encontradas são: método da precipitação, método da co-precipitação, método da mistura mecânica, método da impregnação, método da adsorção em fase vapor e método da adsorção em fase líquida [26]. Estes dois últimos são considerados casos especiais do método de impregnação. Após obtenção dos cristais uniformemente distribuídos, por qualquer um dos processos acima, segue-se outras operações, igualmente importantes, tais como: secagem, conformação em formas apropriadas e tratamento térmico.

### 2.3.1 - Método da Precipitação

Esse método pressupõe a mistura, sob agitação, de uma solução aquosa de um sal do metal que se deseja no catalisador, com uma solução aquosa que promoverá a precipitação de

produtos insolúveis em água. As soluções de precipitantes normalmente utilizadas são: solução aquosa de hidróxido de amônia ou solução aquosa de carbonato de amônia. O precipitado formado é respectivamente um hidróxido do Metal desejado ou um carbonato do mesmo. O tratamento térmico subsequente rapidamente transforma esses precipitados em óxidos. Os compostos iniciais ou sais precursores são escolhidos em função de sua disponibilidade, baixo custo, alta solubilidade em água e, em alguns casos, pelo fato de não introduzir elementos que podem ser nocivos ao catalisador no estado final. Normalmente utiliza-se como precursor, os sais nitratos dos metais desejados, devido às suas características de alta solubilidade e custo relativamente barato; cuidados devem ser tomados quando da calcinação devido à evolução de gases ( $\text{NO}_2$ ). A solução precipitante preferida é a de hidróxido de amônia, pelo fato de não deixar resíduos catiônicos no produto final.

As variáveis envolvidas no processo de precipitação que são importantes de controlar para se obter reprodutibilidade são: concentrações das soluções do sal do metal e do agente precipitante; temperatura; pH inicial e final; velocidade de agitação | 28 |.

Quando os cristais do precipitado são muito pequenos, pode-se melhorar as suas dimensões, simplesmente deixando a dispersão em repouso por um período de tempo. Isso facilitará o processo de recristalização, denominado "Ripening",

no qual as pequenas partículas ou o precipitado amorfo não cristalizado se solubiliza novamente, depositando-se em seguida, nos cristais maiores. Em seguida, filtra-se o precipitado, lava-se para retirada de impurezas solúveis, seca-se, conforma-se e calcina-se para obtenção das propriedades finais desejadas |28| .

### 2.3.2 - Método da Co-precipitação

Quando se trata de catalisadores multicomponentes ou quando se deseja precipitar conjuntamente o suporte e o metal utiliza-se o método da co-precipitação. Parte-se de uma solução precursora onde se tem mistura dos sais metálicos necessários. Estão envolvidas as mesmas variáveis descritas para o método anterior, ressaltando-se o fato de que os cristais formados são menores do que os que resultariam se fossem precipitados à partir de soluções isoladas |28| . Segue-se sequência de operações de filtragem, lavagem, secagem e calcinação.

### 2.3.3 - Método da Impregnação

É considerado um dos métodos mais fáceis de se fazer catalisadores. Basicamente consiste em promover o contacto de um suporte poroso com uma solução normalmente aquosa do composto metálico desejado (ou com uma solução de vários

compostos metálicos). O suporte é então secado e o catalisador ativado, se for o caso. A técnica de impregnação permite uma utilização melhor do componente ativo (metal ou óxido) do que o obtido pelos processos anteriores de precipitação. A impregnação se processa por meio dos poros interconectados por capilares, de tal maneira que o metal ou óxido adsorvido, está exposto para o contacto com fluídos reagentes durante o uso do catalisador. Ao contrário, catalisadores obtidos por precipitação, podem ter sítios ativos oclusos e obstruídos [28]. As variáveis associadas ao processo são: concentração da solução; temperatura; forma, dimensão e distribuição dos poros do suporte; tempo, velocidade e temperatura da secagem. Pode ocorrer uma não uniformidade na distribuição do metal no suporte, podendo-se estimar quatro possíveis distribuições [29] que são representadas na Figura 1.

O método de adsorção em fase vapor é utilizado quando se quer impregnar um suporte com um catalisador volátil. O método de adsorção em fase líquida é utilizado quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido da solução. A troca iônica é um exemplo, utilizada principalmente para as zeólitas sintéticas [30].

#### 2.3.4 - Método da Mistura Mecânica

Normalmente utilizado quando existe dificuldade de

solubilizar os constituintes do catalisador. Pode ser uma mistura a úmido, ou a seco, dos componentes na forma de óxidos ou sais dos metais desejados. Por maiores cuidados que se tome para proporcionar uma mistura perfeita, o contacto íntimo entre os componentes só é obtido por um tratamento térmico adequado que proporcionará difusão térmica e reações no estado sólido | 28 | .

Os tratamentos térmicos utilizados na preparação dos catalisadores, podem ser subdivididos em: secagem, calcinação e ativação.

Por secagem entende-se a retirada da água remanescente dos processos de lavagem dos filtrados ou o que permaneceu nos poros, no processo de impregnação, e, eventualmente, alguma água de cristalização. A secagem antecede a conformação por prensagem e é posterior ao processo de conformação por extrusão.

Por calcinação, entende-se o aquecimento do catalisador, após processo de conformação sempre em temperaturas não inferiores à do processo onde se pretende utilizar o catalisador. A calcinação pode ser feita em presença de atmosferas controladas (gases inertes) e com ar. Durante esse tratamento, têm frequentemente lugar uma ou mais decomposições com eliminação de produtos gasosos e água. Em certos casos podem-se também verificar transformações de fase. A calcinação é um processo crítico para as propriedades

des físico-químicas, tais como superfície específica, acidez superficial, estrutura dos poros e resistência mecânica e afeta também as propriedades catalíticas.

Por ativação entende-se um tratamento térmico, efetuado só em alguns casos, em atmosferas de gases especiais que influenciam a natureza química e superficial do catalisador. (Transformações em sulfetos metálicos ou a redução dos óxidos à metal.) [27]

#### 2.4 - Adsorção sobre Superfícies Sólidas

As forças que atuam na superfície de um sólido, seja ele catalisador ou não, são insaturadas. Quando a superfície limpa de um sólido for exposta a uma mistura de gases, a concentração deles, ou de um deles, sobre a superfície do sólido, será muito maior do que no centro da massa gasosa. A concentração preferencial de moléculas sobre uma superfície qualquer é chamada ADSORÇÃO.

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo pois, com diminuição da energia livre superficial, com diminuição da desordem do sistema (pois as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade) e conseqüente diminuição da entropia. Pela relação termodinâmica:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

percebemos que  $\Delta H^{\circ}$  também terá que diminuir, o que representa que a adsorção é um processo EXOTÉRMICO | 31 | .

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente distingue-se dois tipos principais de adsorção:

- a) **adsorção física** quando as forças atuantes entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas são fracas forças de Van der Waals.
- b) **adsorção química** quando as forças atuantes entre adsorvente e adsorbato são ligações químicas primárias (interações fortes).

Baseado no fato de que a adsorção é um processo exotérmico, o aumento da temperatura (introdução de calor ao sistema) fará diminuir a quantidade de material adsorvido.

Essa afirmativa, baseada no princípio de Le Chatelier, porém, é válida somente em certas faixas de temperatura, parecendo, à primeira vista, que os fatos experimentais não estão de acordo com o princípio. Ocorre que, operando num sistema aberto e à pressão constante, verifica-se que a quantidade de material adsorvido diminui com o aumento da temperatura, depois cresce, num valor intermediário, para decrescer novamente a valores maiores - tal como

mostrado na Figura 2 |31| .

A adsorção é um fenômeno geral e reje uma série de aplicações industriais importantes tais como: a clarificação do açúcar, a recuperação de solventes, todos os processos catalíticos heterogêneos, fenômenos de detergência, lubrificação, estabilização de colóides e processos analíticos tais como a cromatografia sólido-gás e sólido-líquido |32| .

Dentre as aplicações importantes aliadas ao fenômeno da adsorção pode-se destacar a determinação da área superficial de sólidos finamente divididos. Longe de ser um assunto esgotado, muitas pesquisas precisam ser levadas à cabo, pois existe controvérsia quanto à comparação dos resultados obtidos por vários métodos. A discrepância dos valores de áreas específicas calculadas por vários métodos pode ser atribuída às simplificações propostas para as equações fundamentais; à falta de precisão do método, etc... .

Hoje em dia, é possível assimilar o conceito de área específica característica (ou relativa) que é governada pelo uso que tem o sólido cuja área específica se deseja medir |33| .

Se o sólido é usado como catalisador num sistema em que os reagentes estão na fase gasosa, o método de determinação da área específica recomendado deve ser o de ad



sorção de gás de Brunauer - Emmett - Teller. O conhecido método B. E. T.

Se o sólido é usado num meio líquido, por exemplo como componente de tintas, etc... o método indicado para determinação da área específica desse sólido, envolve adsorção, a partir de soluções.

Muitos métodos têm sido propostos: Harkins e Gans |34| estudaram a adsorção de ácido oleico solubilizado em benzeno, sobre  $TiO_2$ . Ewing |35| determinou a área específica de óxidos de zinco pela adsorção de metil estearato e glicol dipalmitato a partir de soluções de benzeno. Smith e Fuzek |36| determinaram a área superficial de catalisadores de níquel e platina, utilizando soluções orgânicas de ácidos graxos e avaliando a adsorção destes.

KIPLING e WRIGHT |37, 38, 39| estudaram a adsorção de ácidos graxos (especialmente o ácido esteárico) a partir de solventes orgânicos em sólidos adsorventes. Com informações complementares sobre a posição da molécula de ácido adsorvida, se paralela ou perpendicular à superfície, é possível estimar a área específica da partícula do adsorvente, conhecendo-se a quantidade de ácido adsorvido, por métodos titulométricos. Este parece ser um método fácil, rápido e barato, de se estimar a área específica de óxidos adsorventes.

Dentro do campo da catálise, os fenômenos de adsorção são muito utilizados na avaliação do caráter ácido ou básico da superfície dos catalisadores, que por métodos titulométricos usando indicadores (para determinação da acidez, medidas da adsorção de aminas; para determinação da basicidade, medidas de adsorção do ácido benzóico) quer por métodos de adsorção de gases (amônia, piridina na fase gasosa são adsorvidos em sólidos ácidos e dióxido de carbono, óxido nítrico são adsorvidos em sólidos básicos) |40|.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Drogas e Reagentes Utilizados

Na preparação das soluções precursoras para a obtenção dos catalisadores e normalização das mesmas, foram adotados os procedimentos usuais de prática química e utilizadas as drogas e reagentes puros, "pro analysi". As soluções foram preparadas utilizando-se água bi-destilada como cuidado extremo, para se evitar a menor possibilidade de contaminação no sistema adotado.

Como procedimento rotineiro da análise por cromatografia gasosa, no traçado das curvas padrão, usam-se drogas puras, p.a. São os seguintes as drogas e reagentes:

- Nitrato de Zinco hidratado, de fórmula molecular  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , com grau de pureza 99,0%; peso molecular 297,47g, crist. puriss., marca MERK.
- Nitrato de Cobre hidratado, de fórmula molecular  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , com grau de pureza 99,0%, peso mo

lecular 241,60g, crist.puriss.,marca MERCK.

- Óxido de Zinco, de fórmula  $ZnO$ , com grau de pureza de 99,99%, marca REAGEN.
- Carbonato de sódio anidro de fórmula molecular  $Na_2CO_3$  com grau de pureza 99,5%, marca MERCK.
- Hidróxido de Amônio de fórmula  $NH_4OH$  (25% p/peso ), marca MERCK.
- Ácido clorídrico de fórmula  $HCl$  (37% p/peso), marca MERCK.
- Álcool isopropílico (propanol-2), de fórmula molecular  $CH_3-CHOH-CH_3$ , peso molecular 60,1g, densidade  $0,78 \text{ g/cm}^3$ , marca MERCK.
- Acetona, de fórmula molecular  $CH_3-COCH_3$ , peso molecular 58,08g, densidade  $0,79 \text{ g/cm}^3$ , marca MERCK.
- Álcool etílico 95%, de fórmula molecular  $CH_3-CH_2OH$  marca Q.M. ACS.
- Ácido esteárico.
- Água bi-destilada.

### 3.2 - Métodos

A metodologia adotada nas diversas etapas do presente estudo, é a seguir descrita. Segue-se a ordem cronológica dos acontecimentos, destacando-se: a preparação das soluções precursoras; os diversos métodos adotados para a obtenção dos catalisadores; o tratamento térmico dado aos catalisadores (calcinação); a medida das atividades catalíticas; avaliação por cromatografia gasosa dos produtos condensáveis; estudo sobre a área específica dos catalisadores pela adsorção do ácido esteárico.

#### 3.2.1 - Preparação das Soluções Precursoras

Devido à elevada HIGROSCOPIA dos sais escolhidos, o nitrato de cobre e nitrato de zinco, e, facilitada pela elevada solubilidade desses compostos, optou-se por se preparar inicialmente, soluções bastante concentradas desses sais, a partir das quais, por diluições adequadas, obtiveram-se soluções com concentrações conhecidas. As concentrações iniciais foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, apresentando os seguintes resultados: 42.800 p.p.m. de Cu para a solução de nitrato de cobre e 33.500 p.p.m. de Zn, para a solução de nitrato de Zinco.

A padronização com uma solução 0,081 N de HCl de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , apresentou a concentração 2,512N. Esta

solução concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi diluída, para obter-se a solução de agente precipitante com concentração 0,5N.

### 3.2.2 - Preparação dos Catalisadores

A composição do catalisador estudada é a de 70% em peso de  $\text{ZnO}$  e 30% em peso de  $\text{CuO}$ . Essa composição de catalisador, de óxidos mistos, foi extensivamente estudada por Frolich e colaboradores | 4 | como sendo a composição que melhor resultado apresentou em termos de conversão e síntese do Metanol. O método de obtenção do catalisador citado por esses pesquisadores é o da co-precipitação, utilizando amônia como precipitante. Esses catalisadores de óxidos mistos de cobre e zinco, despertaram grande interesse devido à produção de metanol à baixa pressão e constituem grande parte dos catalisadores comerciais atuais para síntese do metanol. Os mais recentes e amplos estudos sobre esses catalisadores são os que apresentam KLIER e seus colaboradores | 41 | e KUNG | 42 |. Tanto a reação de síntese do metanol, quanto a de desidrogenação de álcoois, fazem parte das reações catalíticas de oxidação-redução (item 2.1).

#### 3.2.2.1 - Método da Co-precipitação

Uma "solução-mãe" foi constituída pela soma dos volumes de soluções de nitrato de zinco conc.(0,86N) e

nitrato de cobre conc.(1,86N) , de tal maneira a resguardar a composição desejada de 70:30::ZnO:CuO , e obter-se uma massa de 30 gramas de óxidos. Esses volumes são, respectivamente 603,6 ml de solução de nitrato de zinco e 122,0 ml de solução de nitrato de cobre. O pH medido dessa solução foi de 3,75. O agente precipitante foi hidróxido de amônio 0,5N, que foi adicionado lentamente à solução, em contínua agitação, até completa precipitação de todo o zinco e cobre da "solução-mãe", na forma de hidróxidos. O pH final de precipitação foi 6,38 e o volume gasto de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,5N) foi 1.275 ml. Ao terminar a precipitação, o sistema foi deixado em repouso por 4 horas, após o que, procedeu-se filtração à vácuo. Alíquotas do filtrado foram retiradas para análise no espectrofotômetro de absorção atômica, confirmando que a precipitação foi total (99,9%). As condições de precipitação foram determinadas em trabalho anterior, não publicado |43|. O material sólido retido, foi colocado em estufa à  $110^\circ\text{C}$  para secar. Amostras idênticas desse material sólido, seco, homogeneizados por várias passagens em peneira malha 80, foram postas à calcinar em várias temperaturas:  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , garantindo-se a desidroxilação ou perda de água de cristalização das amostras |44|. A essas amostras deu-se a designação de  $\text{CPP}_4$  (calcinação à  $400^\circ\text{C}$  , obtida por co-precipitação),  $\text{CPP}_6$  (obtida por co-precipitação e calcinação à  $600^\circ\text{C}$ ),  $\text{CPP}_8$  (co-precipitação, calcinação à  $800^\circ\text{C}$ ).

A calcinação foi efetuada num forno mufla, de labora

tório, de resistência elétrica de fios de Kanthal e, com um procedimento chamado "CERÂMICO", qual seja, após o carregamento das amostras, o forno foi aquecido lentamente até se atingir a temperatura desejada, e logo em seguida, o mesmo foi desligado e deixado esfriar normalmente. Outras amostras foram obtidas, submetendo-se parte dessas já calcinadas a um outro tratamento térmico, que consistiu em colocá-las em uma mufla já aquecida, por um espaço de 5 horas, após o qual eram imediatamente retiradas e colocadas em um dessecador. Esse tratamento térmico chamou-se "choque térmico" e foi realizado às temperaturas de 400 e 600°C. As amostras assim tratadas, chamou-se CPP4/5 e CPP6/5.

#### 3.2.2.2 - Método da Evaporação do Solvente

Uma "solução-mãe" de nitrato de cobre e nitrato de zinco, idêntica à descrita no processo de co-precipitação, foi posta sobre uma placa aquecedora marca FANEM Tipo 76/2. Com a elevação da temperatura ocorreu evaporação do solvente. No limite de solubilidade houve precipitação de pequenos cristais de nitratos de Cobre e Zinco, intimamente homogeneizados.

Com a contínua evaporação do solvente e precipitação de mais cristais, a viscosidade aumentou bastante. Levando-se essa pasta à evaporação total do solvente, a temperatura da pasta aumentou rapidamente e houve decomposição



dos nitratos, em óxidos. (Essa decomposição ocorre em temperaturas baixas:  $170^{\circ}\text{C}$  para o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $350^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ). A decomposição em óxidos origina uma massa escura, cristalizada e dura. Após o resfriamento, foi adicionado água bi-destilada para se poder retirar a amostra do bequer e filtrar a vácuo. O material retido foi colocado na estufa para secar. O material seco foi triturado, passado várias vezes em peneira de malha 80 e posto a calcinar nas temperaturas de  $400$ ,  $600$  e  $800^{\circ}\text{C}$ . A esse material calcinado de maneira cerâmica, como descrito anteriormente, chamou-se  $\text{ES}_4$ ,  $\text{ES}_6$ ,  $\text{ES}_8$ . Tal como no caso anterior procedeu-se a um tratamento de parte desse material a  $400^{\circ}\text{C}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ , por cinco horas, chamando as novas amostras de  $\text{ES}_4/5$  e  $\text{ES}_6/5$ .

### 3.2.2.3 - Método da Precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sobre $\text{ZnO}$

Com óxido de Zinco comercial, p.a., marca Reagen, foi feita uma dispersão aquosa de 21 gramas de  $\text{ZnO}$  em 400 ml de água bi-destilada. À essa dispersão foi acrescentada uma solução de nitrato de cobre (122 ml da solução concentrada de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , de concentração 59g de  $\text{Cu}$ /litro). À esse sistema em contínua agitação, foi adicionado lentamente o agente precipitante  $\text{NH}_4\text{OH}$ , suficiente para que todo o cobre fosse precipitado na forma de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . A dispersão foi deixada em repouso por 4 horas, sendo após, filtrada à

vácuo. O material retido no papel filtro foi colocado na estufa para secagem a  $110^{\circ}\text{C}$ . Uma vez seco, foi triturado, passado em peneira malha 80 por diversas vezes e calcinado em várias temperaturas ( $400$ ,  $600$  e  $800^{\circ}\text{C}$ ) no procedimento cerâmico. À essas amostras denominou-se  $\text{PZ}_4$ ,  $\text{PZ}_6$  e  $\text{PZ}_8$ , respectivamente. Pequenas quantidades desses catalisadores já calcinados, foram submetidos ao tratamento térmico descrito por "choque térmico", durante 5 horas, a  $400^{\circ}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ . Tais amostras, foram denominadas  $\text{PZ}_4/5$  e  $\text{PZ}_6/5$ .

#### 3.2.2.4 - Método da Mistura Mecânica

Uma certa quantidade de nitrato de cobre foi calcinada a  $200^{\circ}\text{C}$  por duas horas e meia. Houve decomposição do sal, transformando-se em óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ). Nove gramas (9 g) de  $\text{CuO}$  foram cuidadosamente misturadas, a seco ; com vinte e um gramas (21g) de óxido de Zinco comercial , de marca Reagen. Para otimizar a homogeneização, a mistura foi passada várias vezes em uma peneira malha 80. A mistura seca foi calcinada nas temperaturas de  $400$ ,  $600$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , no procedimento cerâmico. Tais amostras assim calcinadas, denominaram-se  $\text{M}_4$ ,  $\text{M}_6$  e  $\text{M}_8$ . Parte delas sofreu tratamento térmico, descrito por "choque térmico", durante 5 horas, a  $400^{\circ}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ . As novas amostras assim tratadas, foram denominadas  $\text{M}_4/5$  e  $\text{M}_6/5$ .

### 3.2.3 - Método de Calcinação

Sabendo-se que a velocidade de aquecimento, nos processos de calcinação de compostos químicos, também é uma variável importante na obtenção de catalisadores, procurou-se neutralizar essa variável ao mínimo, procedendo-se as calcinações para uma mesma temperatura, simultaneamente. Assim, as amostras CPP<sub>4</sub>, ES<sub>4</sub>, PZ<sub>4</sub> e M<sub>4</sub> foram calcinadas, no processo cerâmico, ao mesmo tempo. Idêntico procedimento se teve nas temperaturas de 600 e 800°C.

À guisa de se entender os efeitos de uma permanência maior, dos catalisadores, nas temperaturas de tratamento térmico e calcinação, procedeu-se ao tratamento do "choque térmico". Analogamente, para se evitar divergências no procedimento, as amostras CPP<sub>4/5</sub>, ES<sub>4/5</sub>, PZ<sub>4/5</sub> e M<sub>4/5</sub> foram tratadas simultaneamente no processo, denominado aqui, de "choque térmico". O mesmo cuidado foi dado às amostras tratadas à 600°C.

### 3.2.4 - Avaliação da Atividade Catalítica

A verificação da atividade catalítica das amostras obtidas como descrito no item 3.2.2., foi feita utilizando-se um reator tubular de fluxo contínuo, à pressão constante.

A montagem do reator é visualizada na Figura 3. Idên-

ticos sistemas têm sido descritos na literatura [45, 46]. O reator (A) é feito de vidro pirex, com diâmetro interno de dois centímetros (2 cm) e o comprimento de trinta centímetros (30 cm). O reator é aquecido por um forno tubular (B) de resistência elétrica, alimentado por uma fonte com voltagem estabilizada e cuja temperatura é controlada pelo termopar nº 2. O fluxo de alimentação do reator (álcool isopropílico, p.a.) foi mantido constante e igual a 15 ml/hora com o uso da bureta automática RADELKIS TYPE OP/930/1. Devido à própria construção do reator, o álcool volatiliza-se e sofre um pré-aquecimento ao passar por uma serpentina externa ao reator.

Foram feitos ensaios nas temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C e 400°C. A temperatura da reação é controlada pelo termopar nº 1, com uma precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Este termopar alojase em um poço apropriado, no reator, e cuja profundidade é próxima a da localização do catalisador no interior do reator.

Para evitar reações homogêneas na fase gasosa, o reator foi recheado de pequenas bolinhas de vidro, colocadas antes e depois do catalisador. Para se evitar a dispersão do catalisador dentro do reator, pois os mesmos encontram-se na forma de pós finamente divididos, trabalhou-se com um sistema "sandwich" composto de lã de vidro - catalisador - lã de vidro, que foi inserido no meio do reator, entre as bolinhas de vidro. Cuidados adicionais foram tomados

na pesagem do catalisador (1 grama) e na colocação do mesmo, no reator, de modo a ocupar toda a seção reta do reator.

A velocidade espacial, considerando-se o fluxo de alimentação citado e a quantidade de catalisador mencionada, é de 194,7 moles/kg.h e foi mantida constante em todas as reações.

Na saída do forno, na extremidade oposta do reator, encontra-se conectado o condensador (D), mantido num banho à 0°C, durante as reações. Os produtos condensáveis ficaram destarte retidos (álcool isopropílico não convertido e acetona) enquanto que o gás (hidrogênio) foi liberado. A taxa de formação dos produtos gasosos foi medida pelo bolhômetro (E), ligado ao condensador.

Entre uma reação e outra, os catalisadores foram reativados pela passagem de uma corrente de ar, seca, fornecida pelo pequeno compressor C (30 a 60 ml/min). Garante-se a desumidificação do ar, fazendo-o bobulhar por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e passar também por KOH sólido, antes de entrar no reator. Nessa operação, fecha-se a torneira de alimentação, desligando a bureta automática, abrindo-se a torneira que permite a passagem de ar. As temperaturas de reativação dos catalisadores foram as mesmas das reações, tendo sido realizadas inclusive, enquanto se estabilizavam as temperaturas do sistema, para as reações seguintes.

### 3.2.5 - Análise dos Produtos Condensáveis, por Cromatografia Gasosa

Todos os produtos condensáveis da reação de decomposição do isopropanol, foram coletados no condensador, conforme descrição da operação feita no item 3.2.4. A cada corrida, à cada temperatura de reação estudada, os produtos retidos no condensador eram recolhidos em tubos de ensaio, arrolhados e devidamente identificados, que ficaram guardados em um "freezer" para posterior análise cromatográfica.

A introdução desses produtos líquidos no cromatógrafo foi feita com micro-seringas de 10µl.

O cromatógrafo utilizado foi um aparelho nacional, marca CG, modelo 25-S. As condições dos ensaios cromatográficos foram:

gás de arraste	:	Hidrogênio
coluna	:	carbowax
corrente do filamento	:	150 mA
temperatura da coluna	:	80°C
temperatura do vaporizador:	:	100°C
temperatura do detector	:	100°C
fluxo de gás	:	40 ml/min
atenuação	:	10

Nas mesmas condições dos ensaios, foram traçados cro

matogramas padrão de acetona, álcool isopropílico e água.

### 3.2.6 - Adsorção do Ácido Esteárico

KIPLING e WRIGHT [37] demonstraram que a adsorção do ácido esteárico solubilizado em solventes orgânicos, quando a concentração da solução é baixa (bastante diluída) é semelhante à adsorção simples do ácido esteárico não havendo comprometimento ou perturbação devido a adsorção simultânea do solvente. Das isotermas de adsorção, é possível, obviamente, dependendo das características do sólido adsorvente, obter-se um valor máximo para a adsorção, ou pelo valor relativo à um patamar, que ocorre na isoterma de adsorção, ou por extrapolação da isoterma para o ponto que indica o limite da solubilidade para o sistema.

O ácido esteárico pode assumir uma configuração de molécula dimérica em alguns solventes orgânicos, por efeito de ligações de ponte de hidrogênio entre duas moléculas. No caso de utilização de álcool etílico, bem como água, para solubilizar o ácido esteárico, a molécula é monomérica. Para moléculas monoméricas, existem duas possibilidades de orientação ao serem adsorvidas: paralelas à superfície, ocupando, nesse caso, uma área de  $114 \text{ \AA}^2$ /molécula, e perpendiculares à superfície, ocupando nesse caso, uma área de  $20,5 \text{ \AA}^2$ /molécula adsorvida.

A ocorrência do patamar na isoterma está associado à adsorção completa de uma monocamada de ácido esteárico. Para os efeitos de se estimar a área específica do pó adsorvente deve-se trabalhar com concentrações diluídas, mas suficientes para se obter o patamar.

Ensaio preliminares de adsorção do ácido esteárico nos catalisadores obtidos, apresentam uma isoterma do tipo II, segundo a proposição de Brunauer, Emmett e Teller [47]. Foi selecionado para esses trabalhos, uma solução de ácido esteárico em álcool etílico 95%, com concentração de  $10 \times 10^{-6}$  moles/ml.

Alíquotas de 20 ml da solução alcoólica de ácido esteárico, foram adicionados em pequenas quantidades de catalisador (0,05 g) e deixados em agitação pelo espaço de uma hora.

A dispersão foi então centrifugada a 2.000 rpm por dez minutos. Alíquotas do sobrenadante, uma vez que, pela centrifugação, o material sólido se deposita, foram retiradas e tituladas com solução alcoólica de NaOH, usando-se como indicador o azul de bromotimol.



## 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Resultados

Os catalisadores obtidos pelos diversos métodos descritos no capítulo anterior foram submetidos à análise química por espectrofotometria de absorção atômica, confirmando a composição 70:30::ZnO CuO, para todos os métodos.

A atividade catalítica de todos os catalisadores estudados foi avaliada em termos de conversão do isopropanol em porcentagem, medido pela taxa de produção do gás hidrogênio.

#### 4.1.1 - Influência do Método de Preparação dos Catalisadores

Os resultados de conversão do isopropanol, para os diferentes métodos de preparação dos catalisadores na temperatura de reação de 250°C são apresentados na Tabela 4.

Com base nessas conversões acha-se a seguinte ordem crescente de atividade catalítica:  $M < PZ < CPP < ES$ .

#### 4.1.2 - Influência da Temperatura de Calcinação

##### A - Método de Calcinação Cerâmico

As conversões do isopropanol, para as diferentes temperaturas de calcinação, no método de calcinação cerâmico, para os diferentes catalisadores, são apresentados na Tabela 2 e nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

A observação dos gráficos mostra que há uma tendência de aumento da conversão com a temperatura de calcinação para o catalisador obtido pelo método de mistura mecânica. Os catalisadores obtidos por outros métodos, não apresentam claramente essa tendência.

##### B - Método de Calcinação por Choque Térmico

Nos gráficos 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15 e Tabelas 2 e 3 encontram-se os resultados da comparação das conversões do isopropanol, para os métodos de calcinação por choque térmico e método cerâmico.

A análise dessas figuras mostra uma clara ten

dência para:

- 1) aumentar a conversão quando efetuado o tratamento de choque térmico a  $400^{\circ}\text{C}$  (Figuras 8, 10, 12 e 14)
- 2) diminuir a conversão, para tratamento por choque térmico a  $600^{\circ}\text{C}$  (Figuras 9, 11, 13 e 15)

#### 4.1.3 - Influência da Temperatura de Reação

A análise das Figuras 16, 17 e 18, de conversão de isopropanol versus temperatura de reação, nas temperaturas de calcinação de  $400$ ,  $600$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , para os diversos catalisadores, mostram uma conversão máxima, na temperatura de reação de  $300^{\circ}\text{C}$ , para os catalisadores preparados por coprecipitação (CPP) e precipitação sobre óxido de zinco (PZ), enquanto o catalisador "ES" apresenta essa conversão máxima a  $350^{\circ}\text{C}$ , para todas as temperaturas de calcinação. O catalisador "M", tem uma curva de inflexão nessa faixa de temperatura de  $300-350^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.4 - Adsorção do Ácido Esteárico

A partir da isoterma ( $25^{\circ}\text{C}$ ) de adsorção do ácido es

teórico sobre os catalisadores conforme Figura 19, concentração do ácido esteárico versus porcentagem do ácido esteárico adsorvido em 0,05 gramas do catalisador; pode ser notada a existência de um patamar, na curva, significando que, mesmo variando-se a concentração do ácido esteárico na faixa de 0,0075M até 0,025M não influencia a adsorção de ácido esteárico sobre o catalisador. Foram então escolhidas as condições para se avaliar e comparar a área específica ou sítios básicos dos catalisadores, usando-se 20 ml de solução do ácido esteárico 0,01M e 0,05g do catalisador.

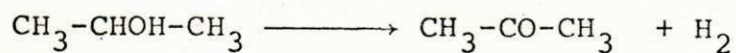
Os resultados de adsorção do ácido esteárico, em porcentagem, sobre os diferentes catalisadores versus temperatura de calcinação cerâmica, são apresentados na Tabela 5 e plotado na Figura 20.

Observa-se que a adsorção, em geral, diminuiu com a temperatura de calcinação.

#### 4.1.5 - Seletividade

Comparando os picos padrões de acetona, álcool isopropílico e água, Figura 21, com os picos obtidos nos cromatogramas dos condensados, conforme Figuras 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31, pode ser observado somente as presenças de acetona e álcool isopropílico. Em nenhum cromatograma notou-se a presença de água, como produto da reação.

De acordo com a reação-modelo de decomposição do isopropanol, houve somente desidrogenação, que pode ser representada pela equação:



## 4.2 - Discussão

### 4.2.1 - Influência do Método de Preparação dos Catalisadores

Da descrição sucinta dos métodos de preparação de catalisadores, e considerando-se as soluções precursoras, é coerente a relação de ordem crescente de atividade catalítica mostrada (Ítem 4.1.1) M < PZ < CPP < ES na temperatura de reação igual a 250°C, pois:

- o método de preparação da mistura mecânica , não produz, por si só, um contacto íntimo entre os óxidos constantes da mistura. O fato de se utilizar óxido de zinco , comercial (mesmo que p.a.) conduz à expectativa de uma área específica muito pequena para esse catalisador. A ordem de grandeza da área superficial de óxido de zinco é de 2,5 - 8,0 m<sup>2</sup>/g |33|. A maior atividade catalítica da composição 70:30::ZnO:CuO é explicada por KLIER |41| como sendo função da solução sólida completa que ocorre nesse siste

ma com essa composição. O método de preparação de catalisadores de mistura mecânica não propicia, enquanto precursor, as condições para ocorrer a solução sólida.

- precipitando-se hidróxido de cobre sobre óxido de zinco, como feito no método "PZ", propicia-se uma melhor interação entre os óxidos componentes dos catalisadores, em comparação com o método "M".

- o método de obtenção de catalisadores por co-precipitação, é que possibilita uma mistura bastante íntima dos componentes que são precipitados conjuntamente. A restrição do método fica por conta de sítios ativos que podem ser obstruídos ou ficar oclusos, no processo de co-precipitação. Foi co-precipitado zinco e cobre, na forma de hidróxidos, que por posterior tratamento térmico, propiciou uma mistura bem íntima dos óxidos de zinco e cobre, com poros gerados pela evolução da água de cristalização dos hidróxidos.

- o método de evaporação do solvente, permite a precipitação de cristais de nitratos de cobre e de zinco, intimamente misturados. O aquecimento e tratamento térmico posterior permite completar a decomposição desses nitratos, gerando uma estrutura composta por uma mistura íntima dos óxidos de cobre e de zinco, porém, com poros gerados pela evolução dos gases de decomposição dos nitratos. (Poros maiores do que os gerados pelos hidróxidos).

#### 4.2.2 - Influência da Temperatura de Calcinação

##### A - Método de Calcinação Cerâmico

A tendência de aumento da conversão do catalisador M, com temperatura de calcinação cerâmica, pode ser explicada pela possibilidade de uma maior interação entre os óxidos, causada pela difusão em altas temperaturas.

Para os outros métodos de preparação dos catalisadores, que produz uma mistura bem íntima dos óxidos componentes, essa tendência não ficou clara, ainda mais levando-se em consideração que nesse método de calcinação adotado, não permitiu-se a permanência de catalisadores no forno, à temperatura máxima, por mais tempo, desligando-se o forno tão logo o mesmo atingiu a temperatura máxima de queima (Figura 32). O tempo de permanência no forno, na temperatura máxima, é uma variável que não foi estudada, no procedimento cerâmico.

##### B - Método de Calcinação por Choque Térmico

A colocação de um composto que está à temperatura ambiente, em um forno em alta temperatura, pode causar quebra da estrutura cristalina, especialmente se o composto sofre decomposição, com evolução de gases, em temperaturas inferiores às do tratamento térmico dado. O tempo de

permanência em altas temperaturas permite difusão de cobre na estrutura do óxido de zinco, gerando estruturas com imperfeições cristalinas (soluções sólidas) que podem atuar como sítios ativos nos catalisadores [29]. Outros fenômenos ocorrem por efeito do tempo e da temperatura que influem nas características dos catalisadores, tais como, crescimento de cristais e sinterização. A temperatura de recristalização está relacionada com a temperatura de fusão dos materiais. A fórmula de Taman [25] dá essa relação:

$$T = a T_f$$

$T_f$  = Temperatura absoluta de fusão

$a$  = constante ( $a$  vale 0,33 p/os metais; 0,37 p/ os óxidos e 0,88 p/sais complexos)

P/ o  $ZnO$

$$T = 0,37 \times 2.248^{\circ}K \approx 831^{\circ}K (558^{\circ}C)$$

P/ o  $CuO$

$$T = 0,37 \times 1.598^{\circ}K \approx 591,2^{\circ}K (318^{\circ}C)$$

O cobre que não se difundiu na estrutura do óxido de zinco, constitui fase heterogênea de óxido de cobre, que sofre recristalização em temperaturas tão baixas quanto  $318^{\circ}C$ .



O resfriamente brusco, interrompe o mecanismo de di fusão, "congelando" estruturas defeituosas, e até pode pro mover a quebra o fissuramento dos cristais. Assim, o tratamen to por choque térmico à 400°C está afeto à mudanças na fase - óxido de cobre, ou promovendo sua difusão no óxido de zinco ou promovendo sua recristalização, o que torna favorável a reação de desidrogenação do álcool isopropílico. O tratamento por choque térmico, tal como foi feito à 600°C promoveu também a recristalização do óxido de zinco e a sinterização dos pequenos cristais iniciais do catalisado r, que afetaram desfavoravelmente a reação de conversão do isopropanol. Mesmo o resfriamente brusco, não foi sufi ciente para quebrar os grandes cristais gerados.

#### 4.2.3 - Seletividade e o Efeito da Temperatura

A reação de desidrogenação requer catalisadores de caracter básico, com condutividade extrínseca do tipo p (movi mento de vacâncias ou buracos). O óxido de zinco tem sido citado na literatura, como tendo condutividade extrínseca do tipo n [5, 48], porém, outros trabalhos admitem conclusi ão contrária [49]. A teoria eletrônica prevê para óxidos não estequiométricos e com excesso de cátions o comportamento de semi-condutor do tipo p. Essa é, exatamente, a condiç ão do óxido de zinco.

A quimissorção de adsorbatos também modifica as propriedades eletrônicas do catalisador. A decomposição do isopropanol consiste, fundamentalmente, de 3 etapas: adsorção do álcool isopropílico; reação à nível de superfície do catalisador e dessorção dos produtos. No caso de reação de desidrogenação, tanto o álcool isopropílico, quanto o hidrogênio formado e a acetona, estão adsorvidos sobre a superfície de catalisadores óxidos por um mecanismo de doação de elétrons. A dessorção da acetona é o fator limitante da reação, uma vez que exige a remoção de elétrons da superfície. Assim, qualquer processo que aumente a concentração de elétrons na superfície do óxido deve aumentar a velocidade da reação [8]. Nos gráficos 33 e 34, pode-se verificar que a porcentagem de conversão do isopropanol, utilizando ZnO como catalisador, aumenta com a temperatura da reação. Com o óxido de cobre, pode ocorrer vários processos ao mesmo tempo. O óxido de cobre CuO, pode reduzir-se em altas temperaturas para Cu<sub>2</sub>O, e a passagem de álcool pode promover essa redução. Essa redução modifica o comportamento eletrônico e o Cu<sub>2</sub>O apresenta maior condutividade do tipo p [5]. Isso deveria melhorar a porcentagem de conversão do isopropanol. Porém, concomitantemente, há, mesmo em temperaturas baixas, o fenômeno de recristalização do óxido de cobre, levando à destruição da superfície do catalisador e consequentemente diminuindo a conversão em altas temperaturas de reação.

Os tratamentos térmicos a que foram submetidos os catalisadores, não propiciaram, talvez, a solução sólida com

pleta do cobre no óxido de zinco. Portanto, todos os catalisadores comportam-se como misturas heterogêneas de três fases: de dois óxidos e da solução sólida parcial, e o comportamento do óxido de cobre interfere, prejudicando a performance do catalisador, nas temperaturas de 350°C e 400°C.

Como não existe, dentro do que foi discutido, modificações no caráter de condutividade extrínseca dos óxidos, em altas temperaturas, pode-se afirmar que existe a diminuição da reação de desidrogenação, porém, sem perda da seletividade, o que foi confirmado pelos cromatogramas dos produtos condensáveis.

#### 4.2.4 - Adsorção do Ácido Esteárico

Os resultados de adsorção do ácido esteárico, mostrados na Figura 20, aparentemente entram em contradição com o que já foi escrito sobre a ordem crescente de conversão dos catalisadores (Ítem 4.2.1). A afirmação de que, a adsorção em geral diminui com a temperatura de calcinação, está coerente com os fenômenos de sinterização e recristalização, já mencionados. Os resultados da adsorção do ácido esteárico mostram, aparentemente, uma alteração da ordem crescente de atividade, citada anteriormente. Assim, considerando-se a relação entre a adsorção do ácido esteárico observada e a área superficial relativa, tem-se a seguinte ordem:

CPP < ES < PZ < M

Esse resultado, aparentemente contraditório, provavelmente pode ser relacionado aos processos de obtenção dos catalisadores e ao fato de que, ao se proceder as precipitações em condições distantes do ponto isoelétrico, favorece-se a formação de aglomerados de cristalitos |50|. O que comanda a atividade catalítica é o tamanho do cristalito, e sendo a reação de decomposição do isopropanol, uma reação em fase gasosa, a estrutura porosa do aglomerado possibilita a reação, sem problemas. A área superficial dos aglomerados é menor do que a do óxido de zinco, que dá ao catalisador M, uma baixa conversão do isopropanol.

O método de avaliação da área específica pela adsorção do ácido esteárico, encontra limitações, se o adsorvente é poroso |39|, dada as dimensões da molécula do ácido esteárico.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 - Conclusões

Pela obtenção de catalisadores binários de ZnO/CuO , com composições químicas idênticas e igual a 70% de ZnO e 30% de CuO, em peso, por vários métodos, e, pelo estudo realizado sobre os mesmos, na reação de decomposição do isopropanol em um reator de fluxo contínuo, mantendo-se constantes, a velocidade espacial e a pressão, pode-se concluir que:

- todos os catalisadores obtidos pelos métodos de coprecipitação, precipitação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sobre ZnO, evaporação do solvente e mistura mecânica, e calcinados nas várias temperaturas, foram seletivos para a reação de DESIDROGENAÇÃO do isopropanol.

- existe acentuada diferença nas atividades catalíticas, em função do método de preparação, podendo-se citar como os que melhor comportamento tiveram, os catalisadores obtidos por evaporação do solvente.

- a temperatura de reação modifica a atividade dos catalisadores, registrando-se um máximo na conversão, na faixa de temperaturas de 300 e 350°C.

- o método de calcinação cerâmico, tal como foi feito, não produziu variações significativas na atividade catalítica dos catalisadores, excetuando-se os obtidos por mistura mecânica.

- a calcinação por choque térmico à 400°C, durante cinco horas, melhorou as atividades dos catalisadores, enquanto que, à 600°C, reduziu as atividades, em comparação com os catalisadores calcinados em idênticas temperaturas, pelo método cerâmico.

- a adsorção do ácido esteárico, não se prestou como método para a avaliação da área superficial dos catalisadores.

## 5.2 - Sugestões

Para dar continuidade aos estudos relacionados ao presente trabalho, pode-se sugerir:

- estudar a influência do tempo de permanência nas temperaturas máximas (PATAMAR de queima), no procedimento de calcinação cerâmico.

- estudar melhor o efeito da temperatura da reação, aumentando-se a faixa de variação (por exemplo de 100 a 550°C), diminuindo os intervalos (por exemplo de 25 em 25°C), para verificar se se confirma a hipótese de obter-se uma curva de conversão semelhante ao apresentado na Figura 2 (gráfico geral p/os fenômenos de adsorção).

- estudar a influência da velocidade espacial sobre a conversão do isopropanol.

- estudar a influência da presença dos produtos Hidrogênio e Acetona, na alimentação do reator, juntamente com o isopropanol.

TABELA 1 \*

ATIVIDADE CATALÍTICA RELATIVA, DE VÁRIOS COMPOSTOS BINÁRIOS,  
NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁLCOOL ISOPROPÍLICO

CATALISADOR	ATIVIDADE CATALÍTICA (log.K)	
	Desidrogenação	Desidratação
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	-2,00
$\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	1,00
BaO	1,03	0,40
CaO	0,99	-0,97
CdO	2,13	0,26
CdS	3,10	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,44	0,24
CuO	1,89	-
Cu <sub>2</sub> O	2,11	-1,50
FeO	1,43	0,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52	0,72
GeO	3,07	-
MgO	0,79	-0,79
MnO	1,84	-0,07
MoO <sub>3</sub>	1,91	0,50
MoS <sub>2</sub>	2,30	0,74
NiO	2,67	0,15
NiS	0,15	2,07
TiO <sub>2</sub> (anatase)	0,55	0,80
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	1,01	0,63
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	-0,32
ZnO	2,00	0,33
ZnS	2,39	1,25
ZnTe	4,00	2,40

\*Extraída da Referência 05



TABELA 2 - CONVERSÃO DO ISOPROPANOL, BASEADO NA TAXA DE EVOLUÇÃO DO GÁS HIDROGÊNIO, PARA CATALISADORES CALCINADOS PELO MÉTODO CERÂMICO, OBTIDOS POR VÁRIOS MÉTODOS

TIPO DE CATALISADOR	250 <sup>o</sup> C		300 <sup>o</sup> C		350 <sup>o</sup> C		400 <sup>o</sup> C	
	ml/min	%Conv.	ml/min	%Conv.	ml/min	%Conv.	ml/min	%Conv.
CPP <sub>4</sub>	34,13	42,31	46,91	58,16	37,97	47,07	-	-
CPP <sub>6</sub>	30,48	37,79	50,16	62,19	27,83	34,50	14,84	18,40
CPP <sub>8</sub>	32,91	40,80	51,28	63,57	37,31	46,25	33,18	41,13
PZ <sub>4</sub>	33,46	41,48	50,85	63,04	35,33	43,80	51,15	63,41
PZ <sub>6</sub>	32,86	40,74	53,28	66,05	39,06	48,42	51,81	64,23
PZ <sub>8</sub>	29,88	37,04	53,52	66,35	39,79	49,33	50,76	62,93
ES <sub>4</sub>	35,46	43,96	50,17	62,20	63,63	78,90	37,97	47,07
ES <sub>6</sub>	33,15	41,10	57,58	71,39	61,35	76,06	46,58	57,75
ES <sub>8</sub>	30,53	37,85	47,43	58,80	58,03	71,94	42,55	52,75
M <sub>4</sub>	15,78	19,56	27,78	34,44	30,06	37,27	47,17	58,48
M <sub>6</sub>	24,19	29,99	46,87	58,11	41,95	52,00	54,40	67,44
M <sub>8</sub>	30,06	37,27	45,11	55,93	51,63	64,00	48,27	59,84

**TABELA 3 - CONVERSÃO DO ISOPROPANOL, BASEADO NA TAXA DE EVOLUÇÃO DO GÁS HIDROGÊNIO, PARA CATALISADORES OBTIDOS POR VÁRIOS MÉTODOS E CALCINADOS PELO TRATAMENTO DE CHOQUE TÉRMICO**

TIPO DE CATALISADOR	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ml/min	%Conv.	ml/min	%Conv.	ml/min	%Conv.	ml/min	%Conv.
CPP 4/5	35,38	43,86	56,34	69,85	43,01	53,32	54,05	67,01
CPP 6/5	19,12	23,70	44,78	55,52	40,32	49,99	44,44	55,09
PZ 4/5	38,88	48,20	61,54	76,29	49,26	61,07	73,62	91,27
PZ 6/5	21,14	26,21	45,11	55,93	22,42	27,79	54,25	67,26
ES 4/5	38,31	47,49	51,80	64,22	56,60	70,17	51,21	63,49
ES 6/5	24,33	30,16	42,76	53,01	43,22	53,58	39,58	49,07
M 4/5	16,45	20,39	34,05	42,21	36,74	45,55	57,53	71,32
M 6/5	16,30	20,21	32,65	40,48	41,01	50,84	53,47	66,29
ZnO 4/5	1,14	1,41	5,86	7,26	38,22	47,38	72,90	90,38
CuO 4/5	25,97	32,20	46,08	57,13	33,41	41,42	6,43	7,97

TABELA 4 - CONVERSÃO DO ISOPROPANOL À TEMPERATURA DE REAÇÃO  
DE 250°C  
(EM PORCENTAGEM)

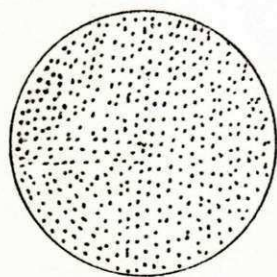
AMOSTRAS	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	400	600	800
ES		43,96	41,10	37,85
CPP		42,31	37,79	40,80
PZ		41,48	40,74	37,04
M		19,56	29,99	37,27

TABELA 5 - PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO \*  
\*\*

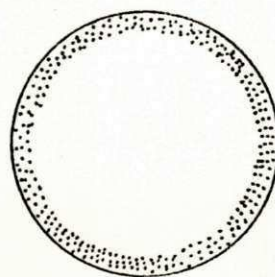
AMOSTRAS	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	400	600	800
ES		25,4	18,2	14,5
CPP		18,7	18,7	14,6
PZ		36,9	41,7	23,8
M		50,0	46,0	19,0

\* Quantidade de Catalisador = 0,05 gramas

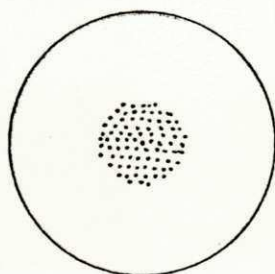
\*\* Volume da solução de ácido esteárico 0,01M = 20ml



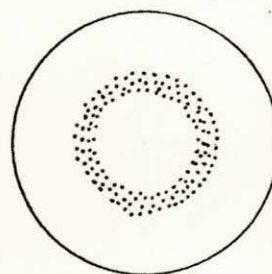
I



II



III



IV

FIGURA - I TIPOS POSSÍVEIS DE DISTRIBUIÇÕES DOS COMPONENTES ATIVOS EM CATALIZADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO

- I - Distribuição uniforme.
- II - Distribuição "casca do ovo"
- III - Distribuição "gema de ovo"
- IV - Distribuição "clara de ovo"

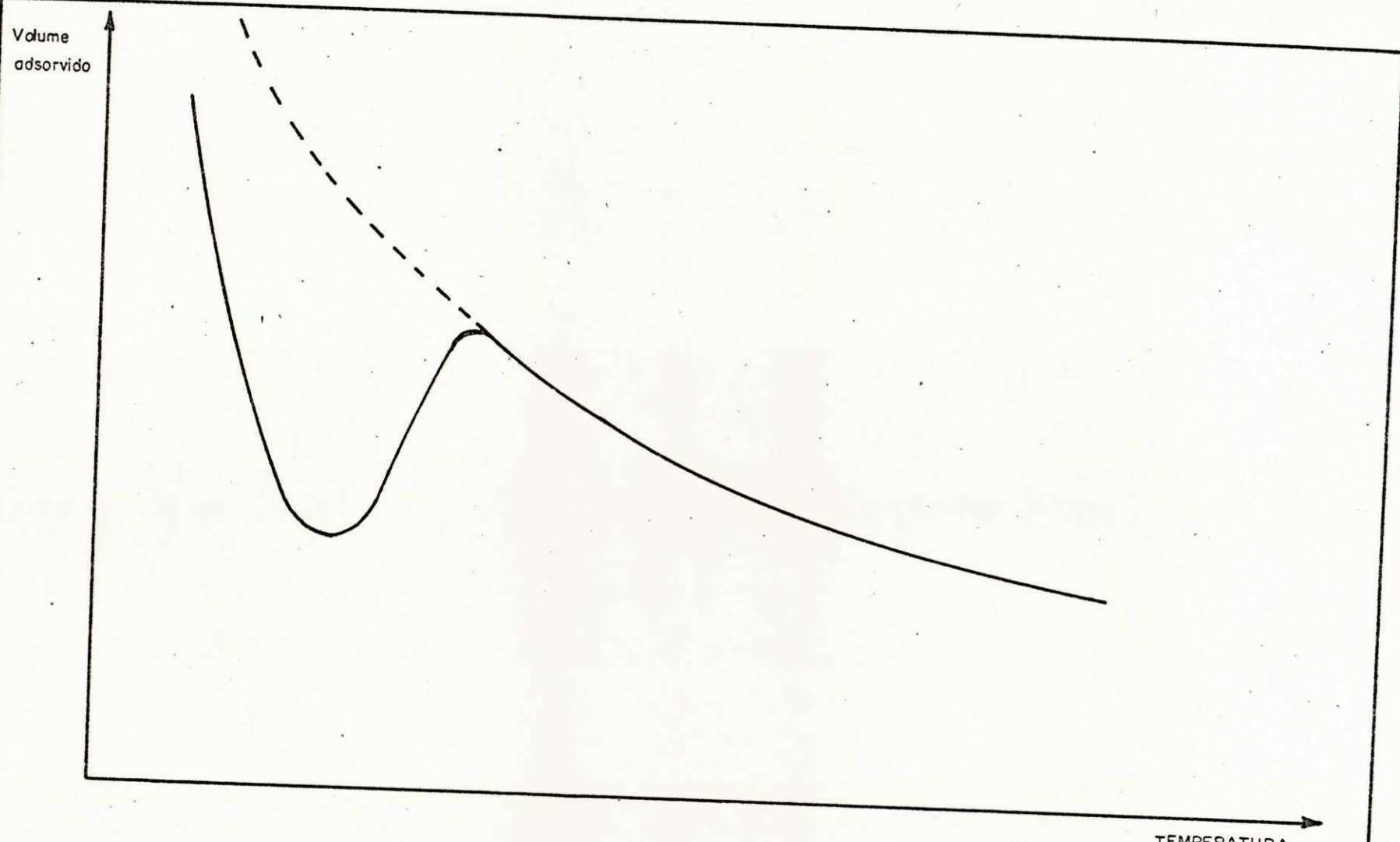
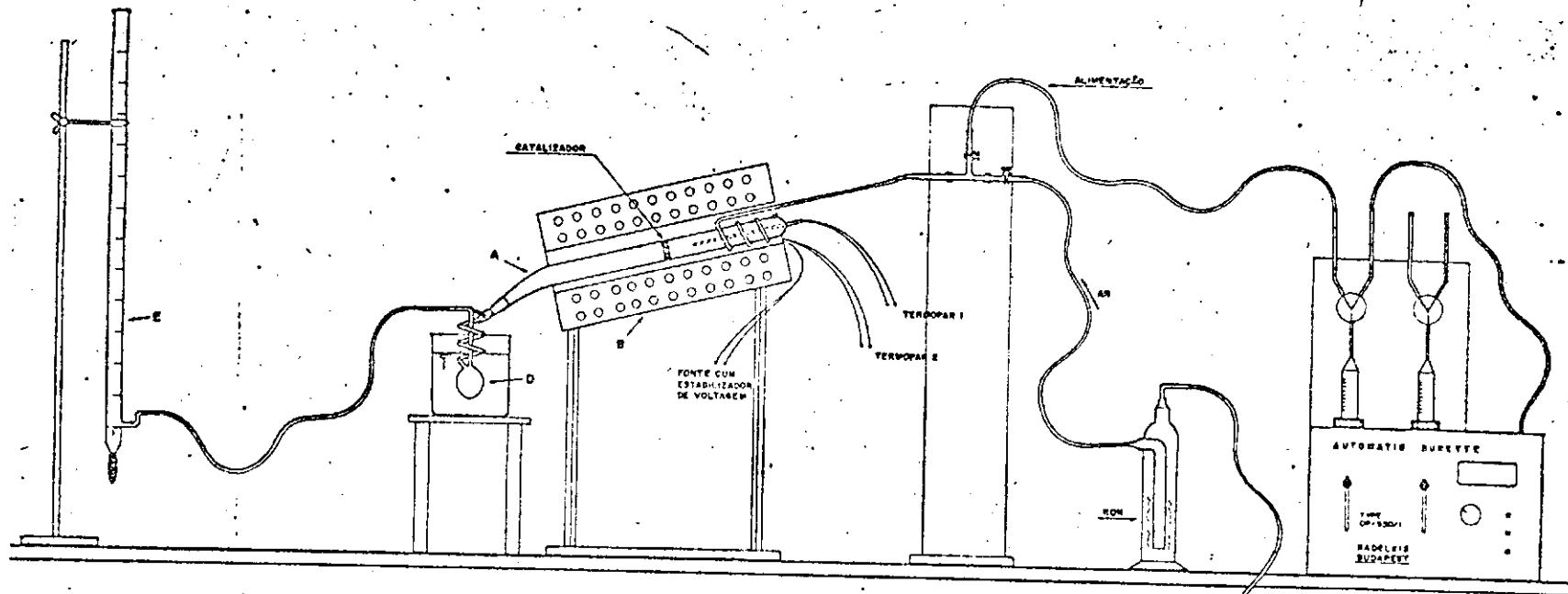


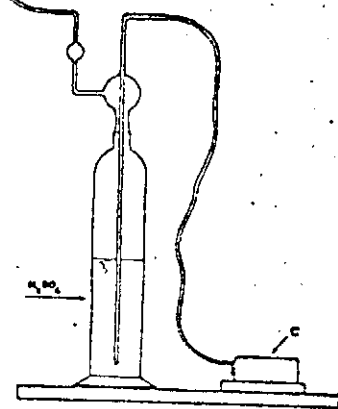
FIGURA 2 Curva geral para adsorção em função da temperatura



TERMOPAR I - Ligado ao TERMÔMETRO DIGITAL TC-504 de EUROCONTROL  
 TERMOPAR II - Ligado ao PIRÔMETRO CONTROLADOR PC-630 de EUROCONTROL

- A REATOR
- B FORNO A TEMP. CONTROLADA
- C COMPRESSOR
- D CONDENSADOR
- E BOLNÔMETRO

Figura 3. - Esquema de Montagem do Reator de Fluxo Contínuo



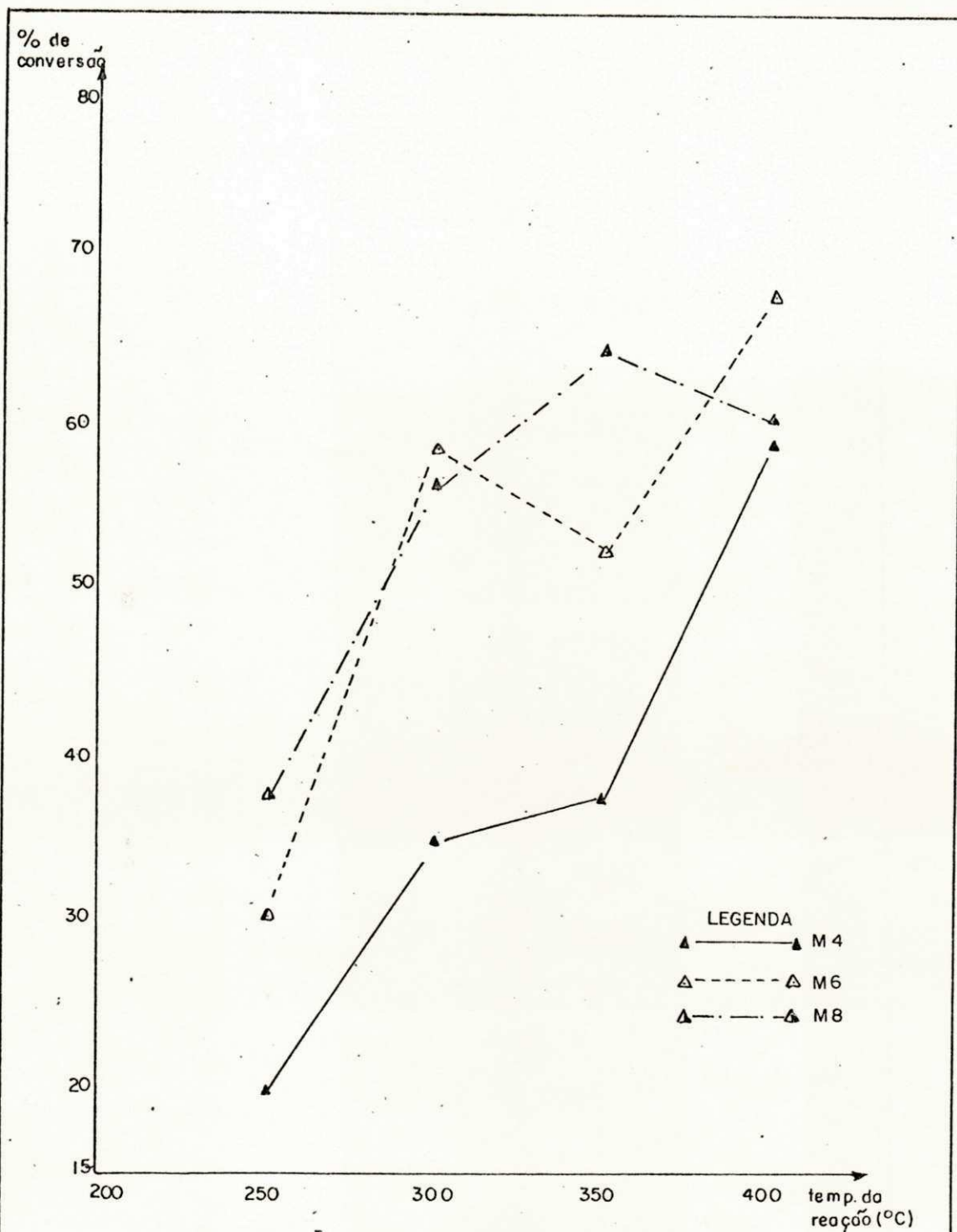


Figura 4 - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Obtido por Mistura Mecânica sobre a Atividade Catalítica de Desidrogenação à Várias Temperaturas.

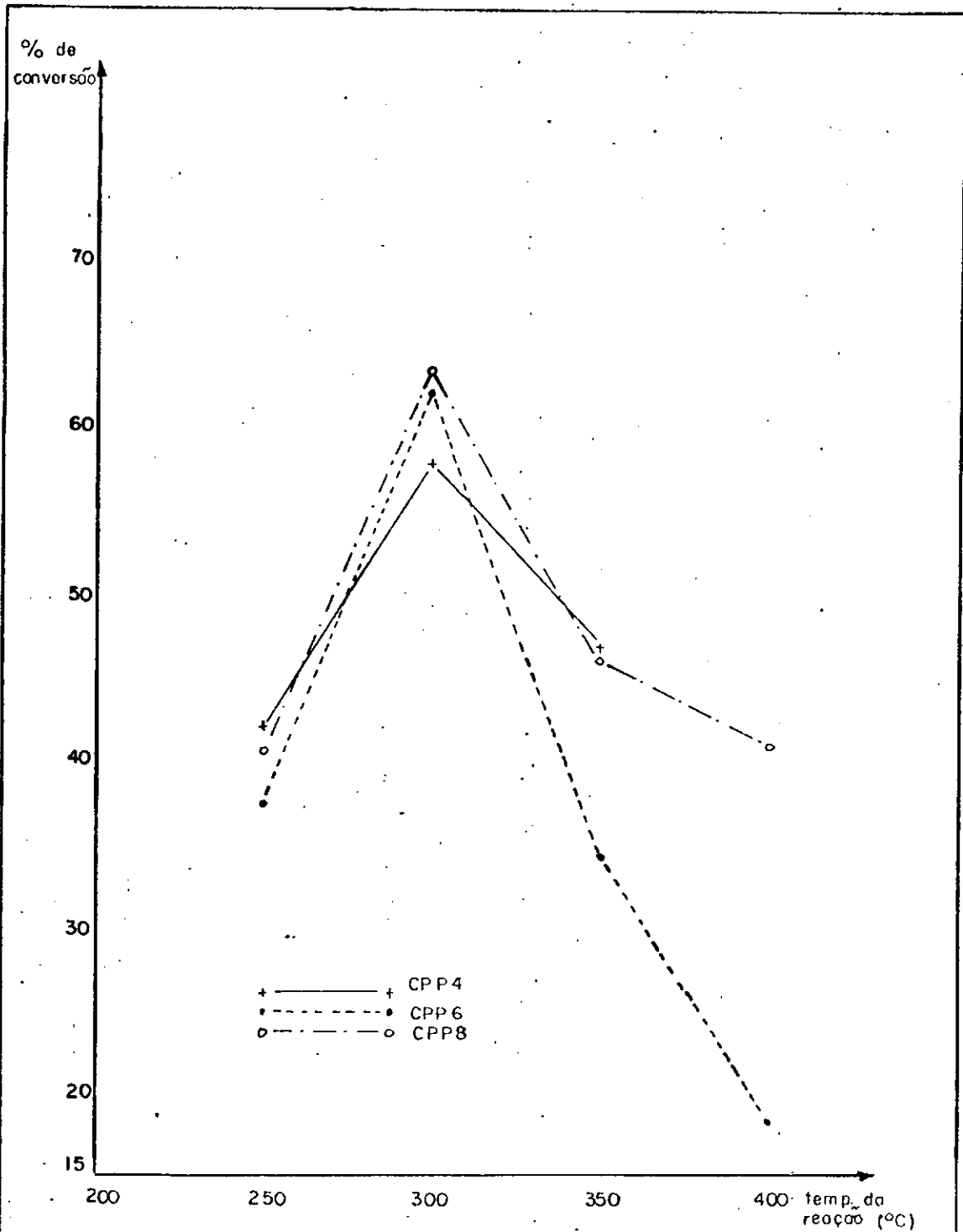


Figura 5 - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Obtido por Co-precipitação sobre a Atividade Catalítica de Desidrogenação do Iso propanol à Várias Temperaturas de Reação.



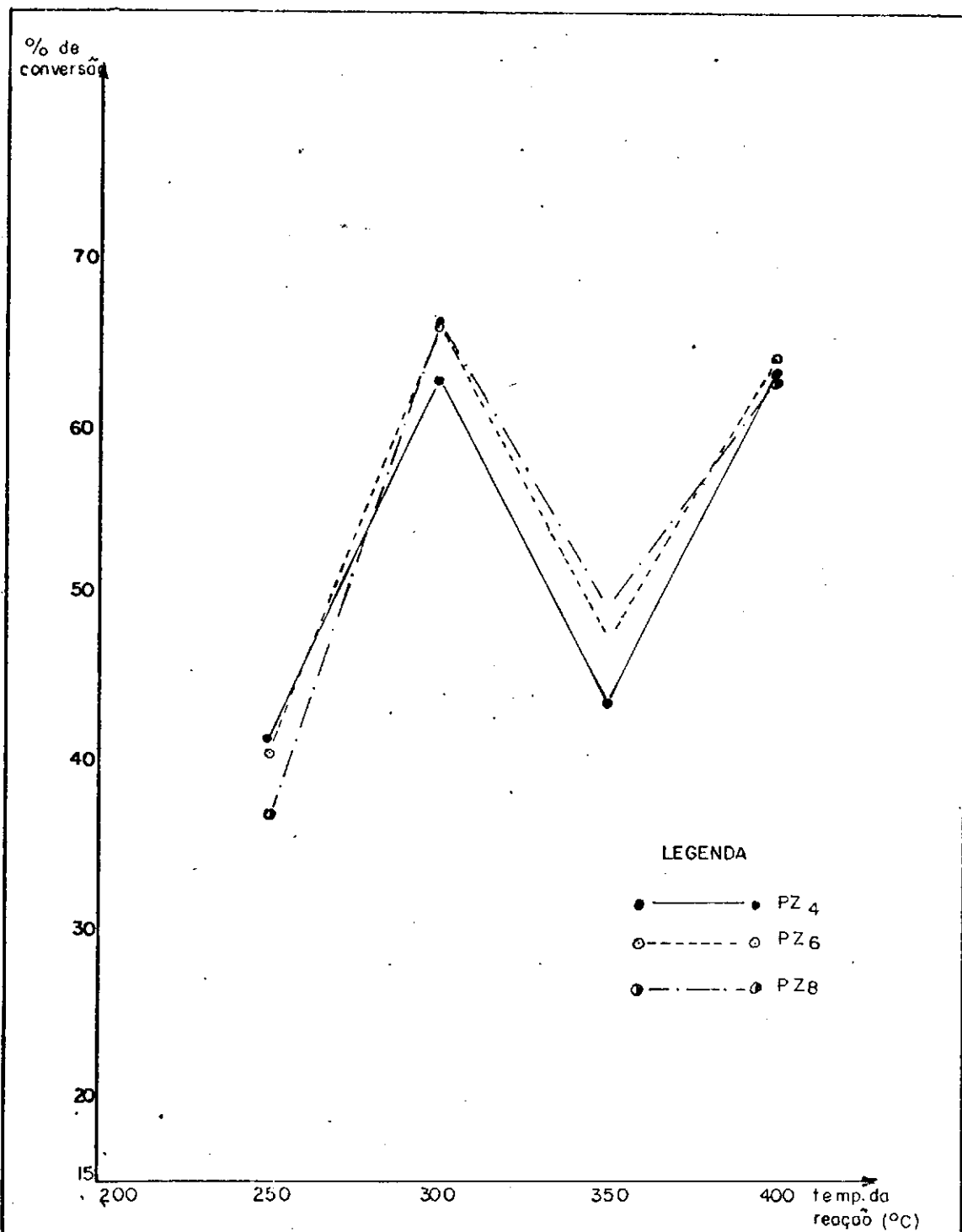


Figura 6 - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador obtido por Precipitação de  $\text{Cu(OH)}_2$  sobre Óxido de Zinco, Medida na Atividade Catalítica de Desidrogenação do Isopropanol à Várias Temperaturas de Reação.

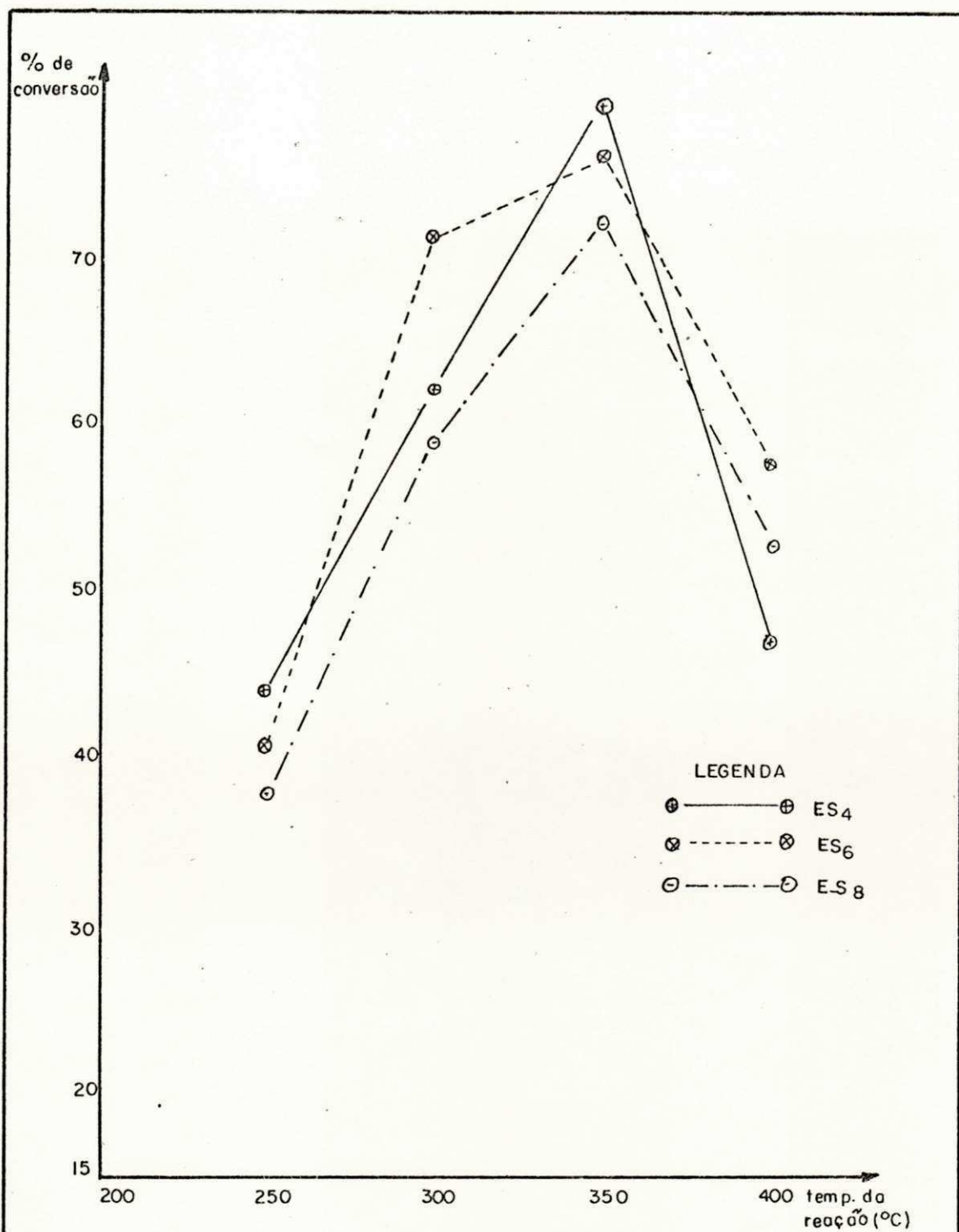


Figura 7. - Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Obtido por Evaporação do Solvente sobre a Atividade Catalítica de Desidrogenação do Isopropanol à Várias Temperaturas de Reação.

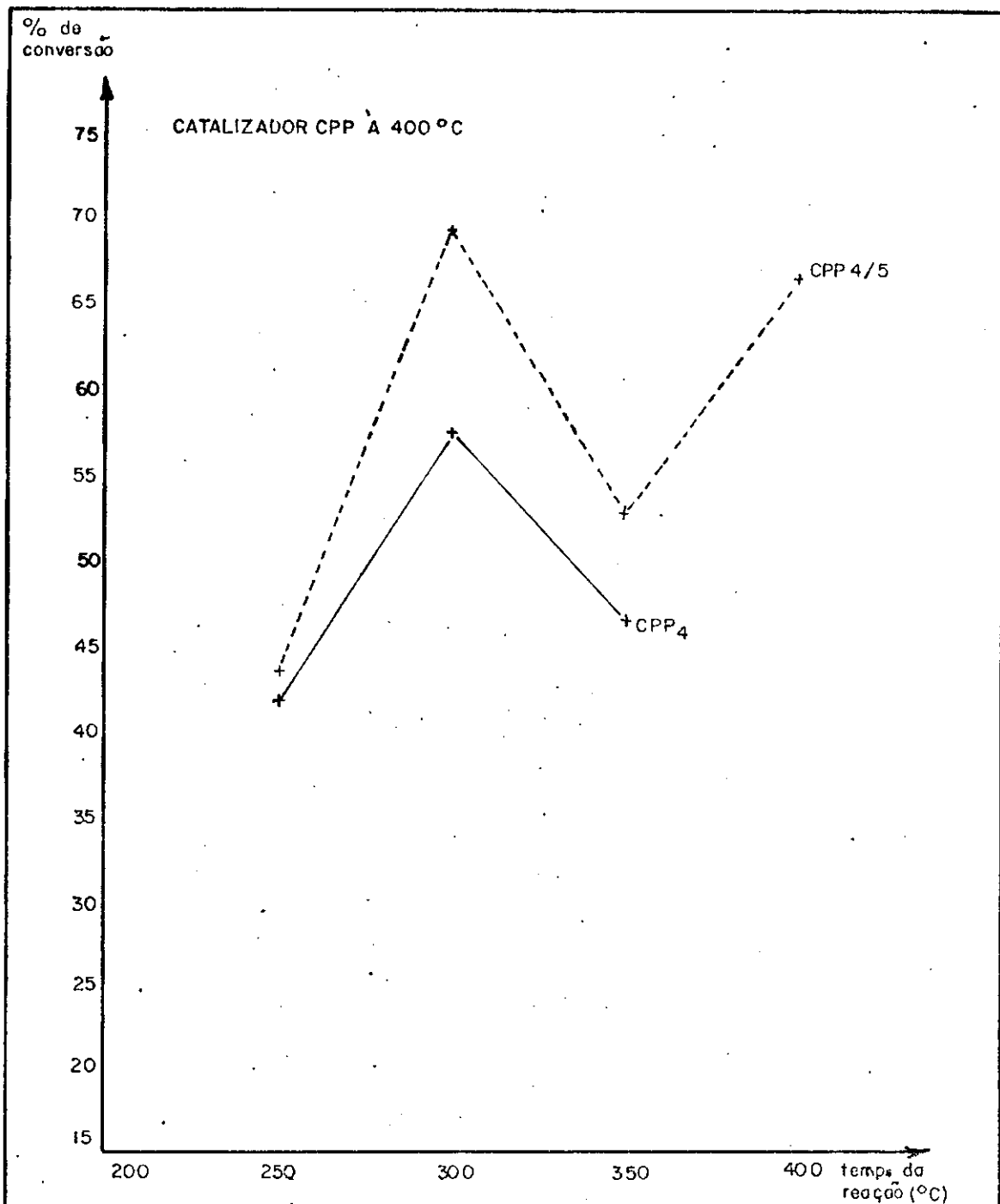


Figura 8 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO, sobre a Atividade Catalítica dos mesmos. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico".

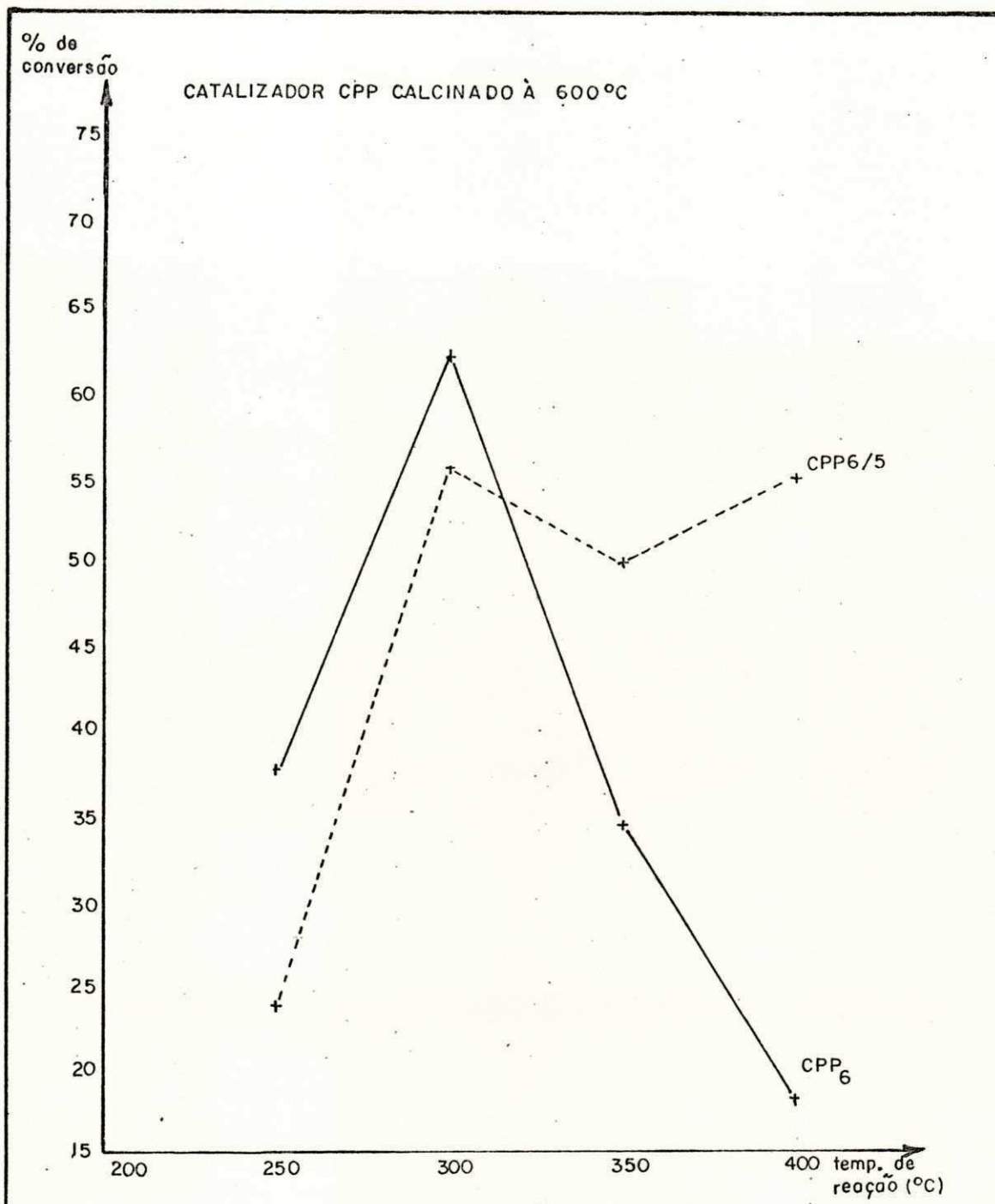


Figura 9 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica desses Catalisadores Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico".

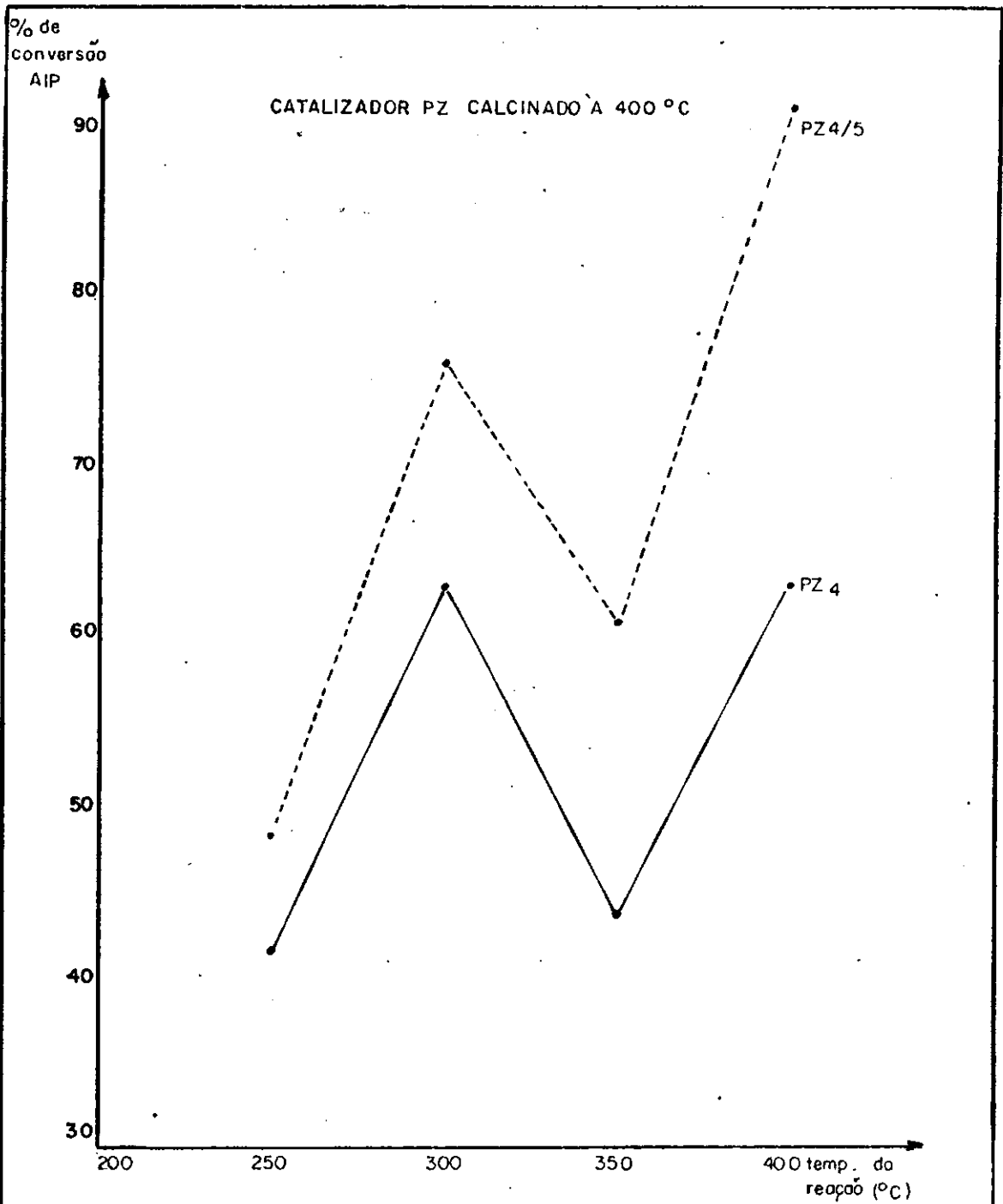


Figura 10 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica, desses Catalisadores, na Reação de Desidrogenação do Álcool Isopropílico. Calcinação por "Choque Térmico".

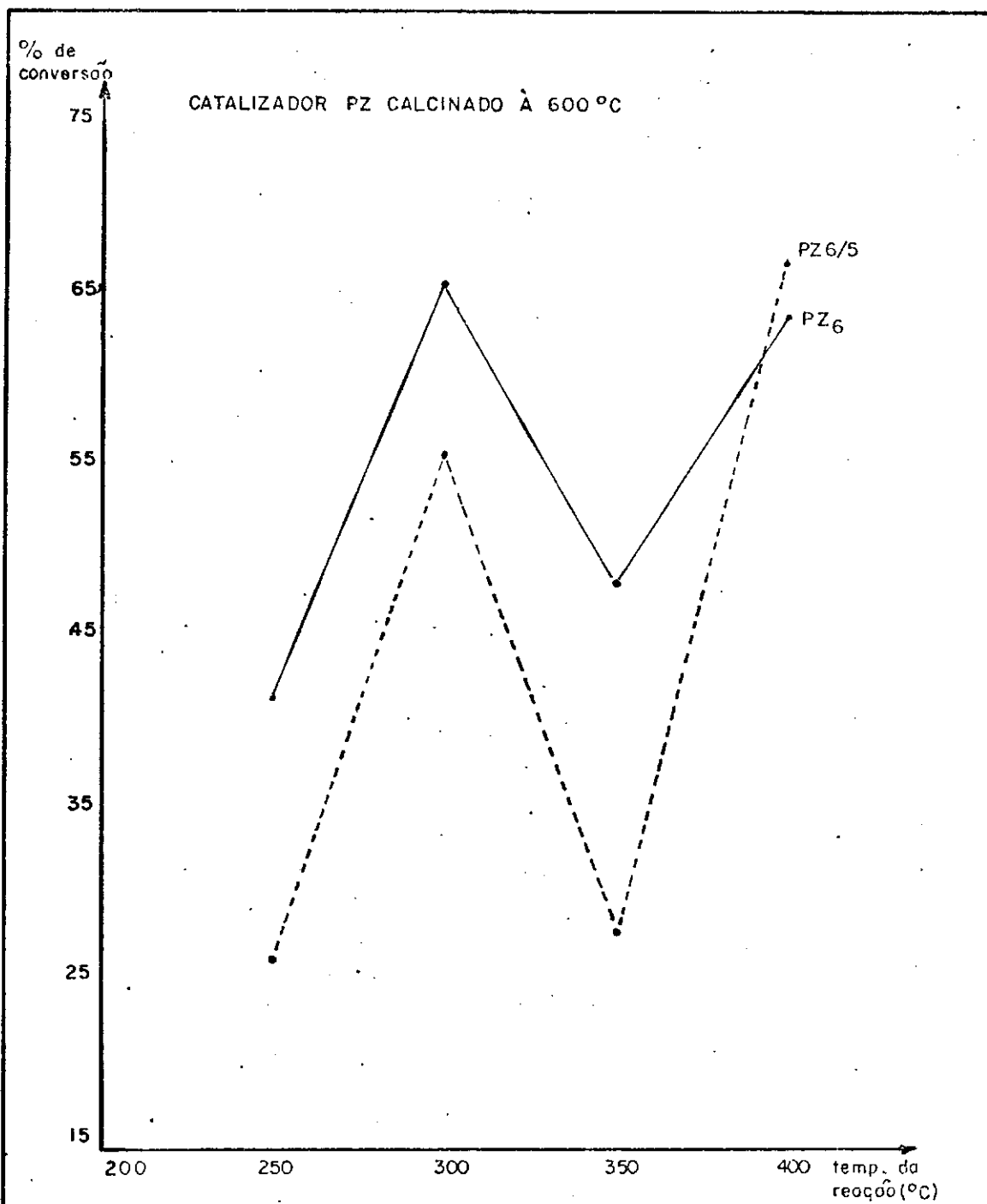


Figura 11 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica, desses Catalisadores, na Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico".

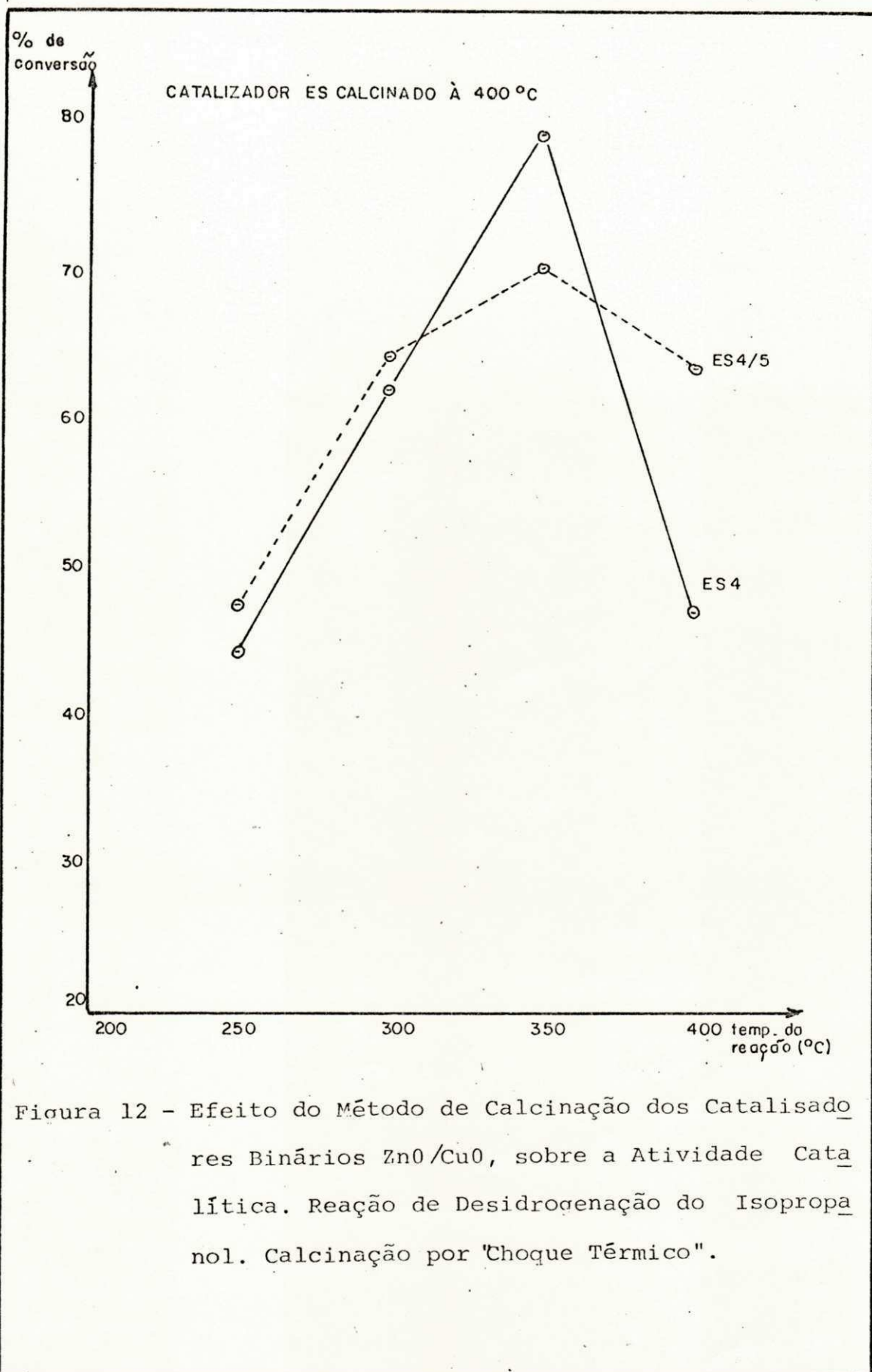


Figura 12 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO, sobre a Atividade Catalítica. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico".

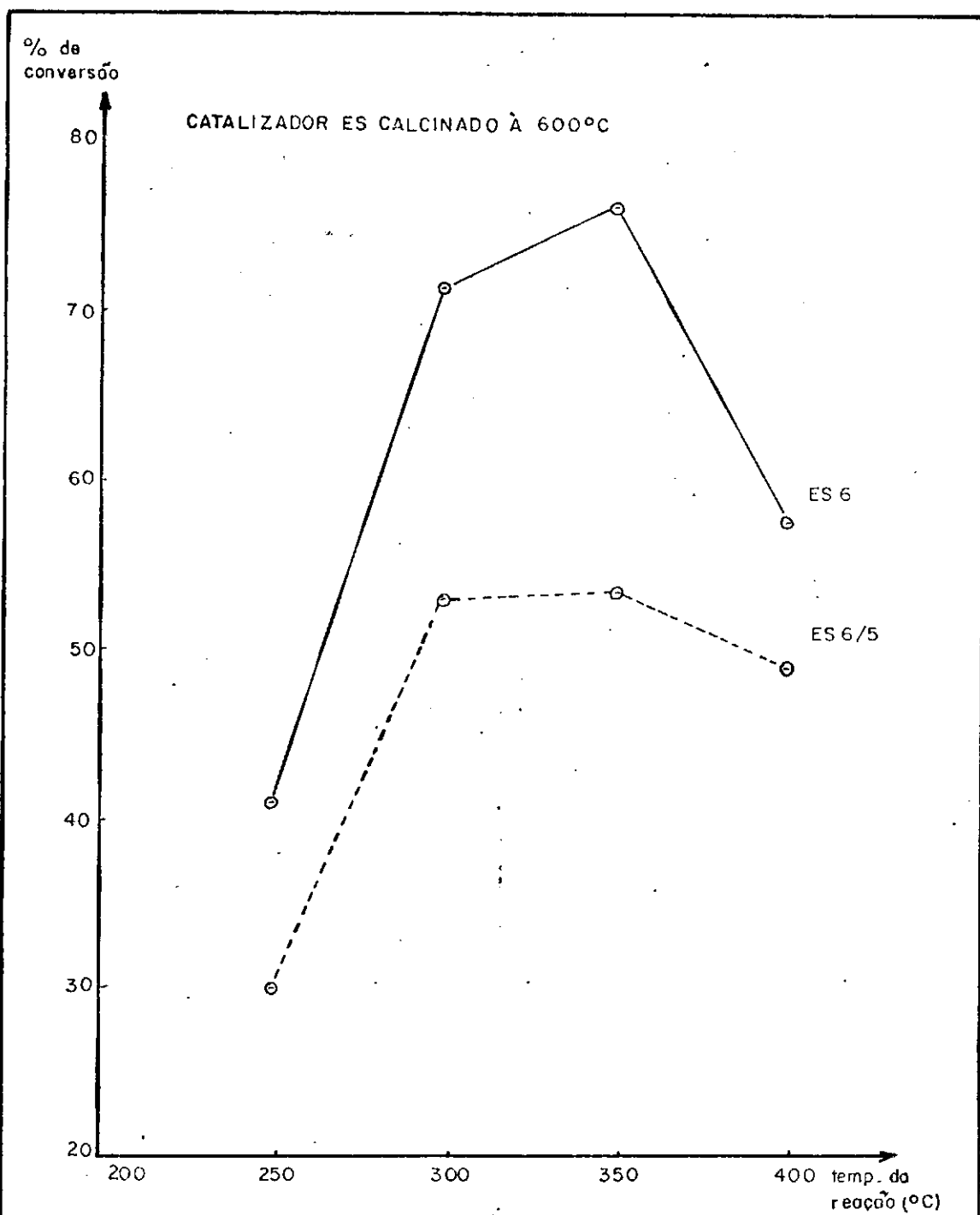


Figura 13 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO sobre a Atividade Catalítica na Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico".



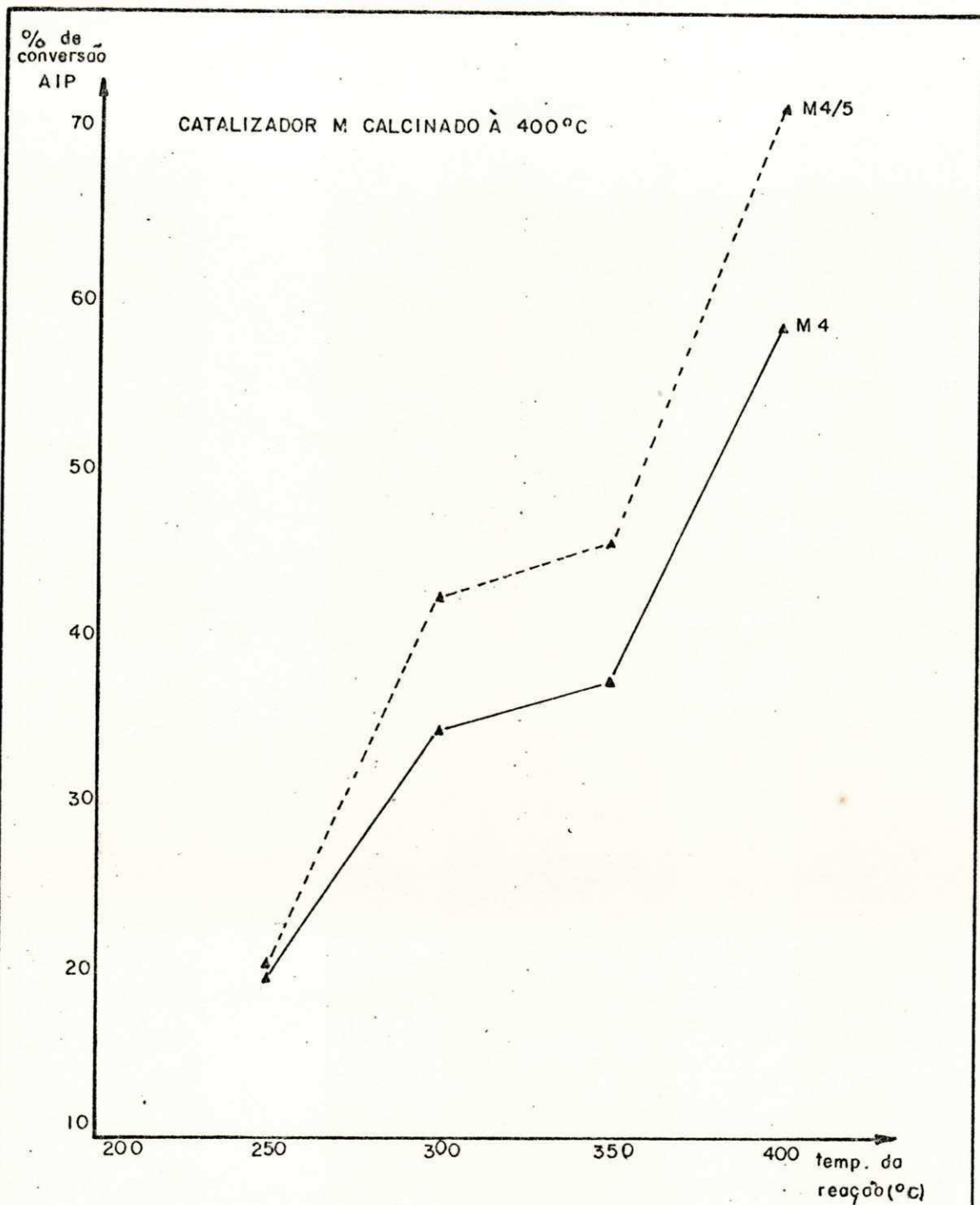


Figura 14 - Efeito do Método de Calcinação dos Catalisadores Binários ZnO/CuO, sobre a Atividade Catalítica. Reação de Desidrogenação do Isopropanol. Calcinação por "Choque Térmico".

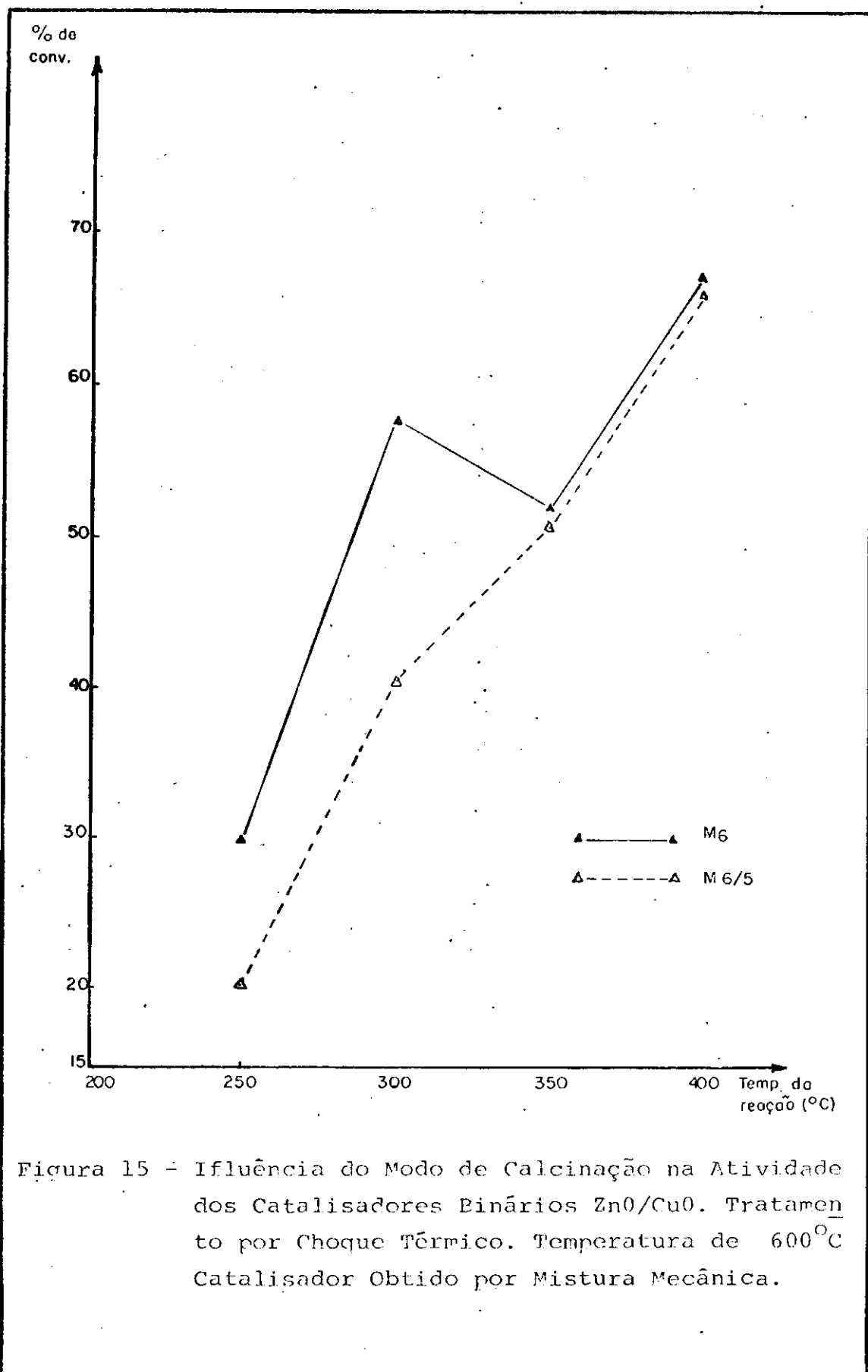


Figura 15 - Influência do Modo de Calcinação na Atividade dos Catalisadores Binários ZnO/CuO. Tratamento por Choque Térmico. Temperatura de 600°C Catalisador Obtido por Mistura Mecânica.

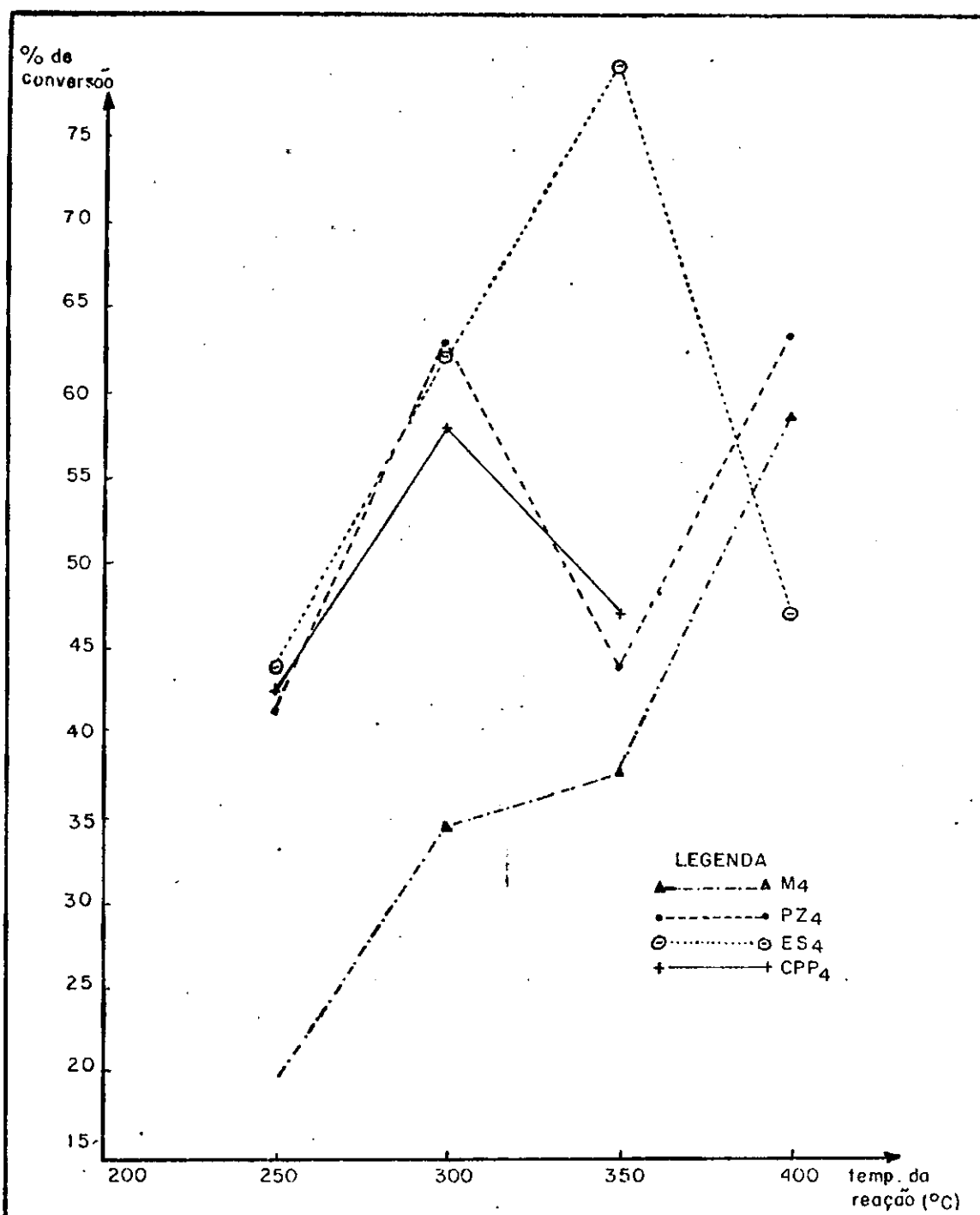


Figura 16 - Efeito da Temperatura da Reação sobre a Atividade Catalítica dos Catalisadores Binários ZnO/CuO , (Calcinação 400°C) na Reação de Desidrogenação do Isopropanol.

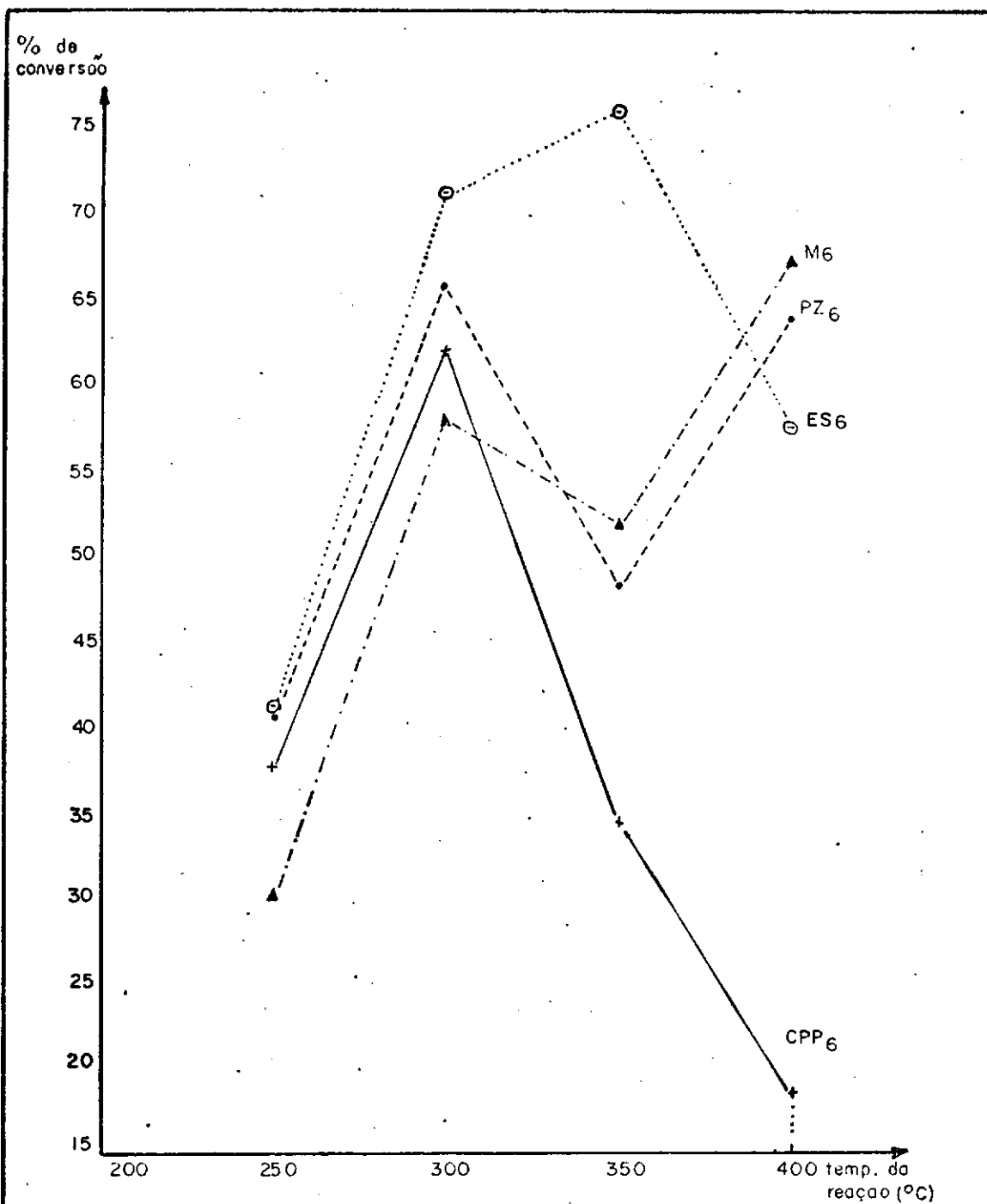
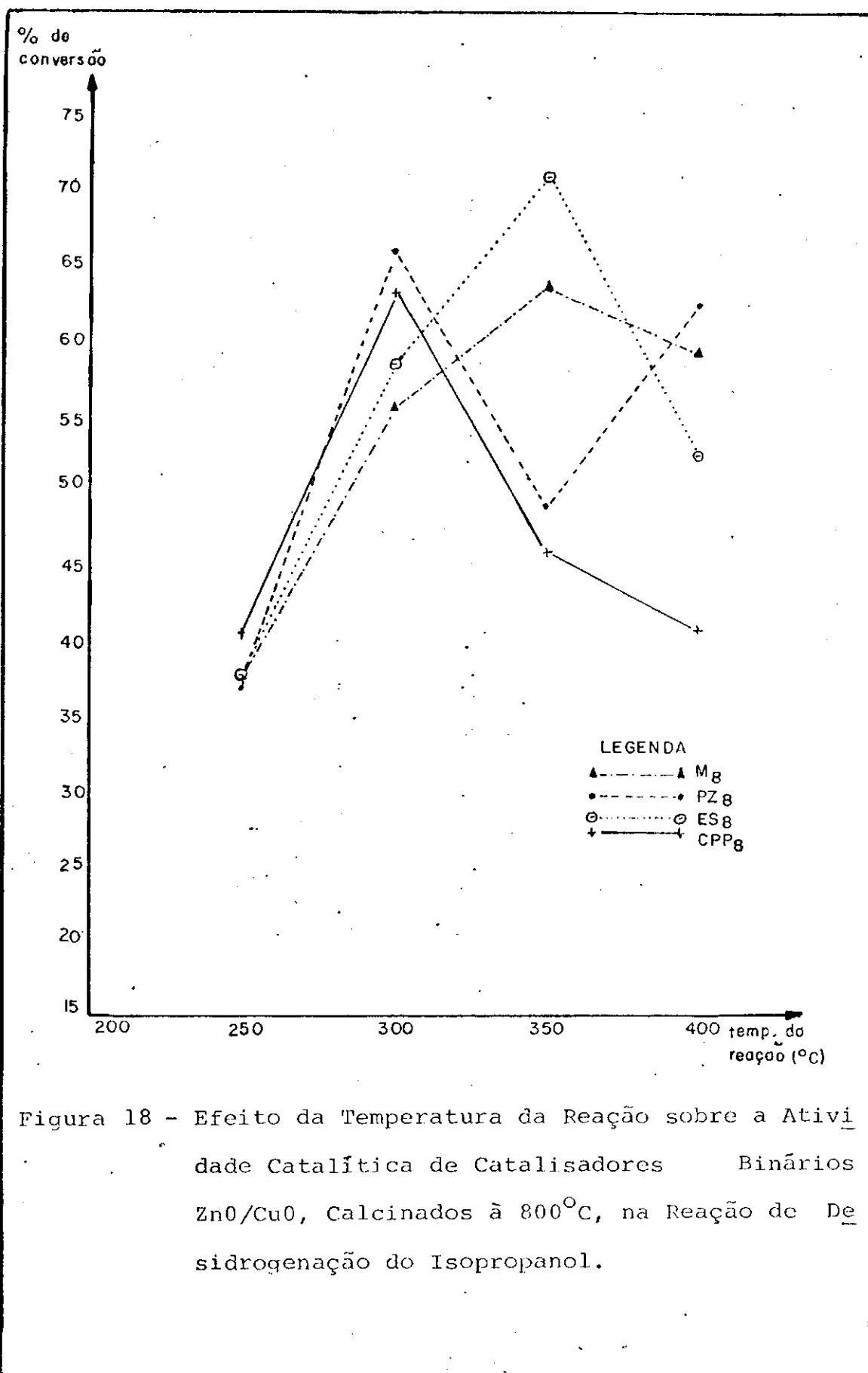
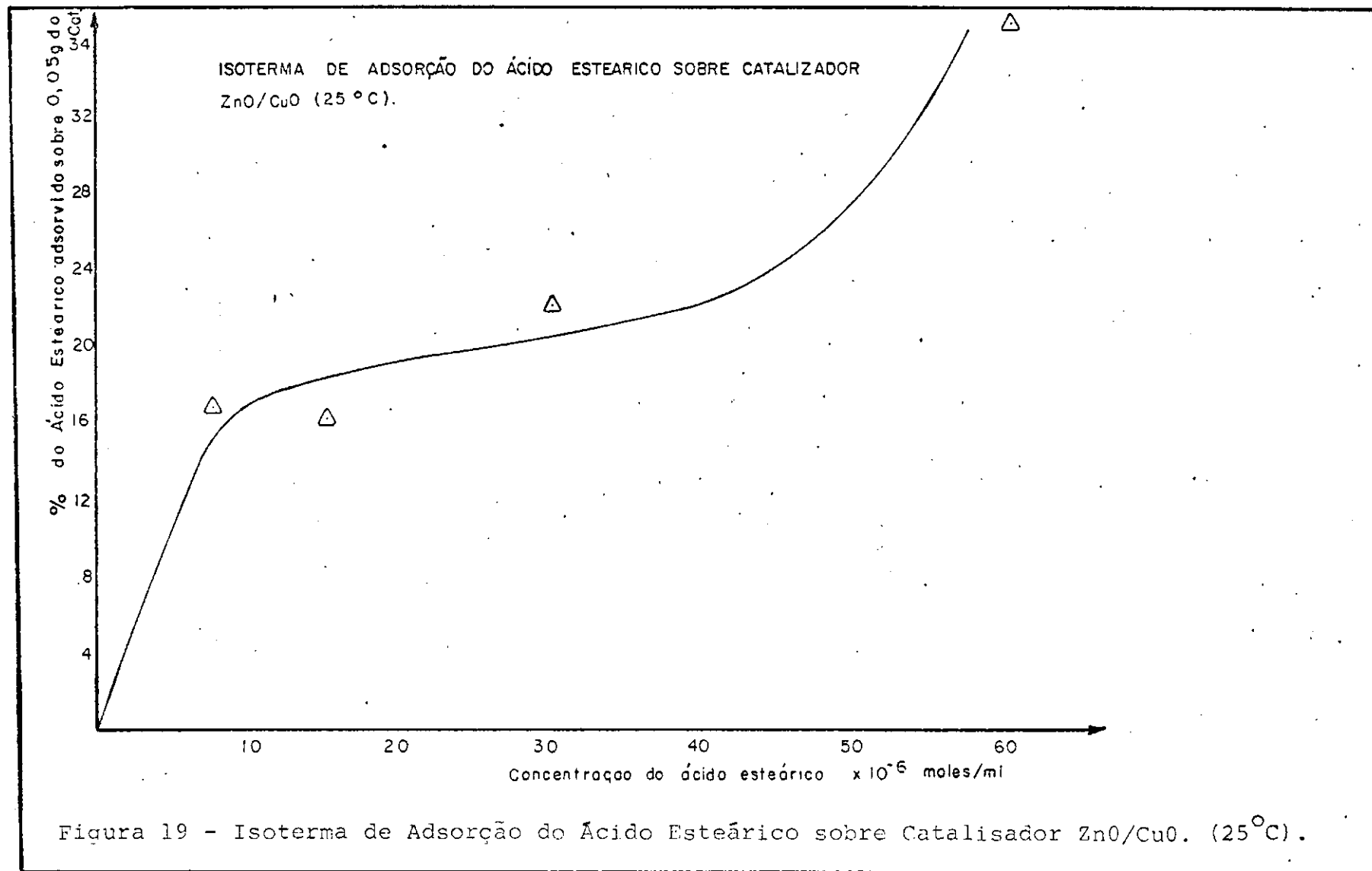


Figura 17 - Efeito da Temperatura da Reação sobre a Atividade Catalítica de Catalisadores Binários ZnO/CuO, Calcinados à 600°C, na Reação de Desidrogenação do Álcool Isopropílico.





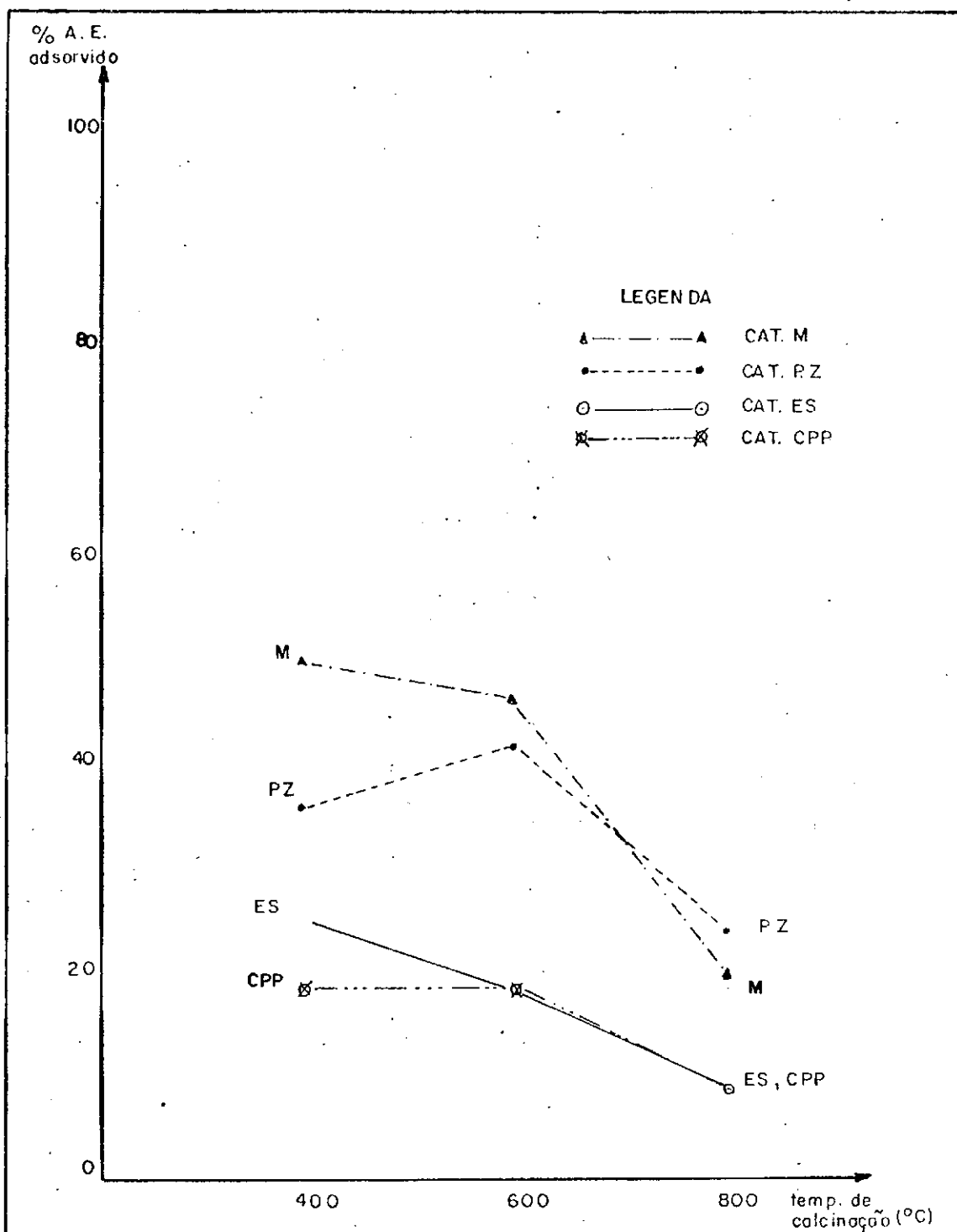


Figura 20 - Efeito da Temperatura de Calcinação sobre Catalisadores 70:30::ZnO:CuO Obtidos de Várias Maneiras, sobre a Porcentagem de Ácido Esteárico Adsorvido.

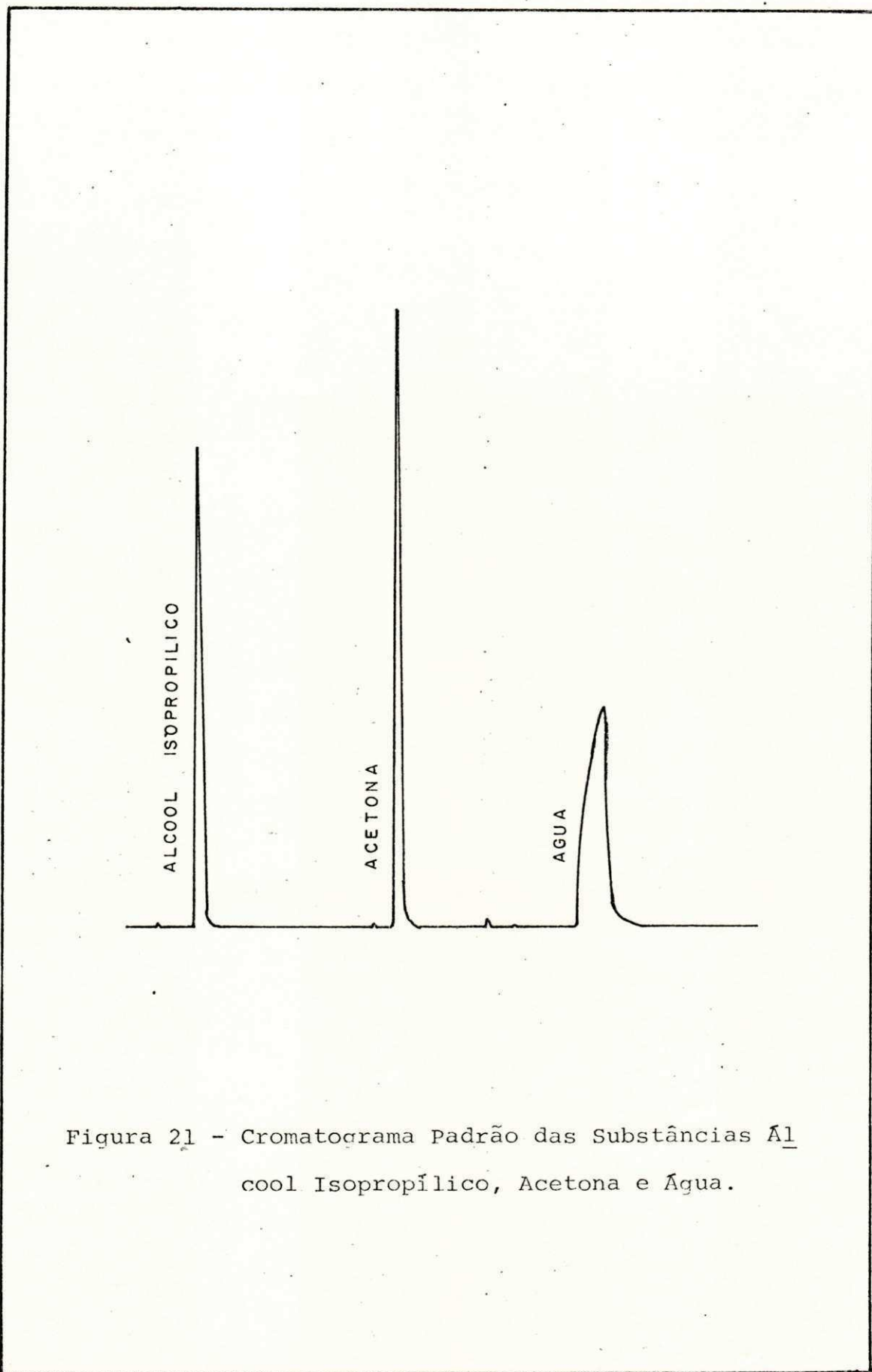


Figura 21 - Cromatograma Padrão das Substâncias Álcool Isopropílico, Acetona e Água.



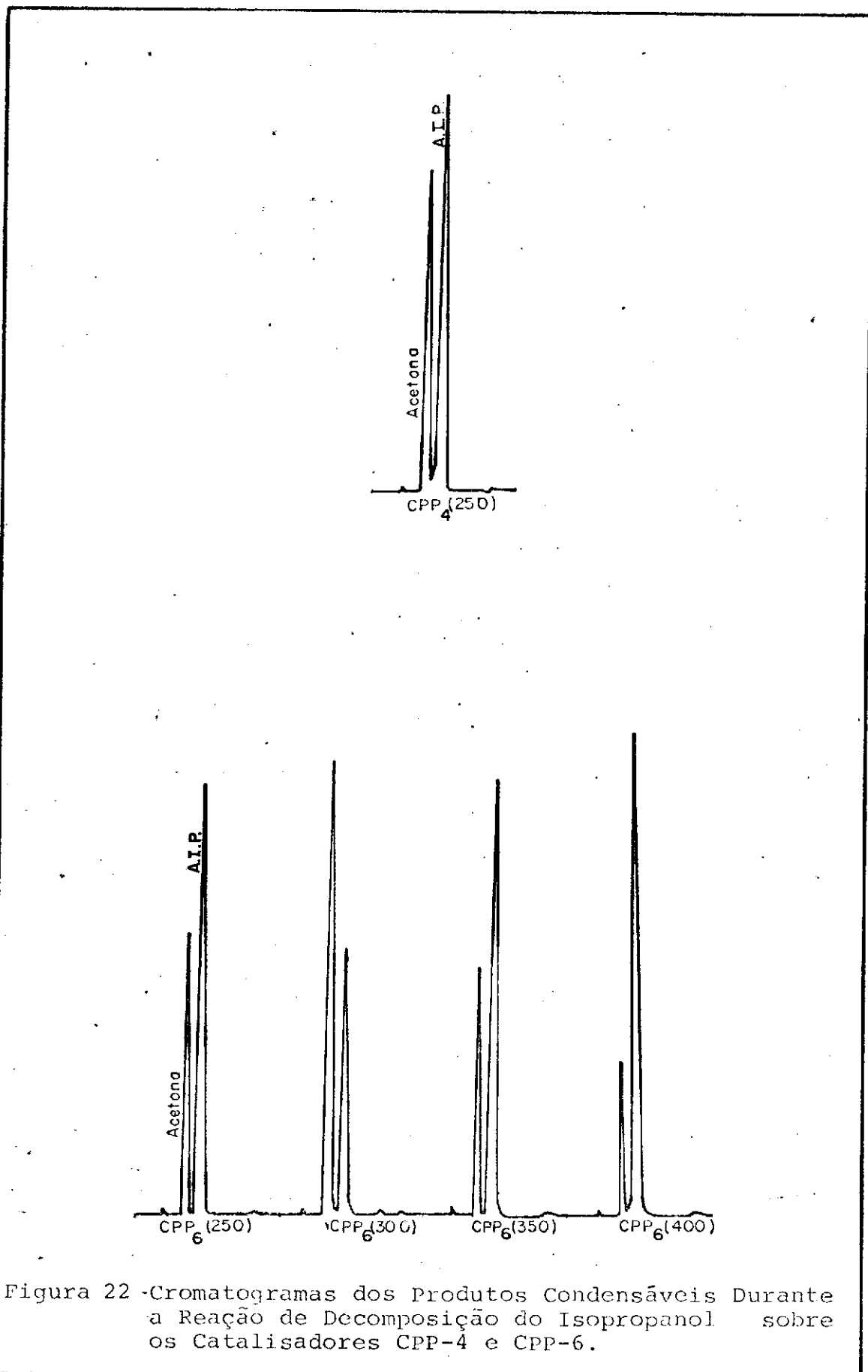


Figura 22 -Cromatogramas dos Produtos Condensáveis Durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores CPP-4 e CPP-6.

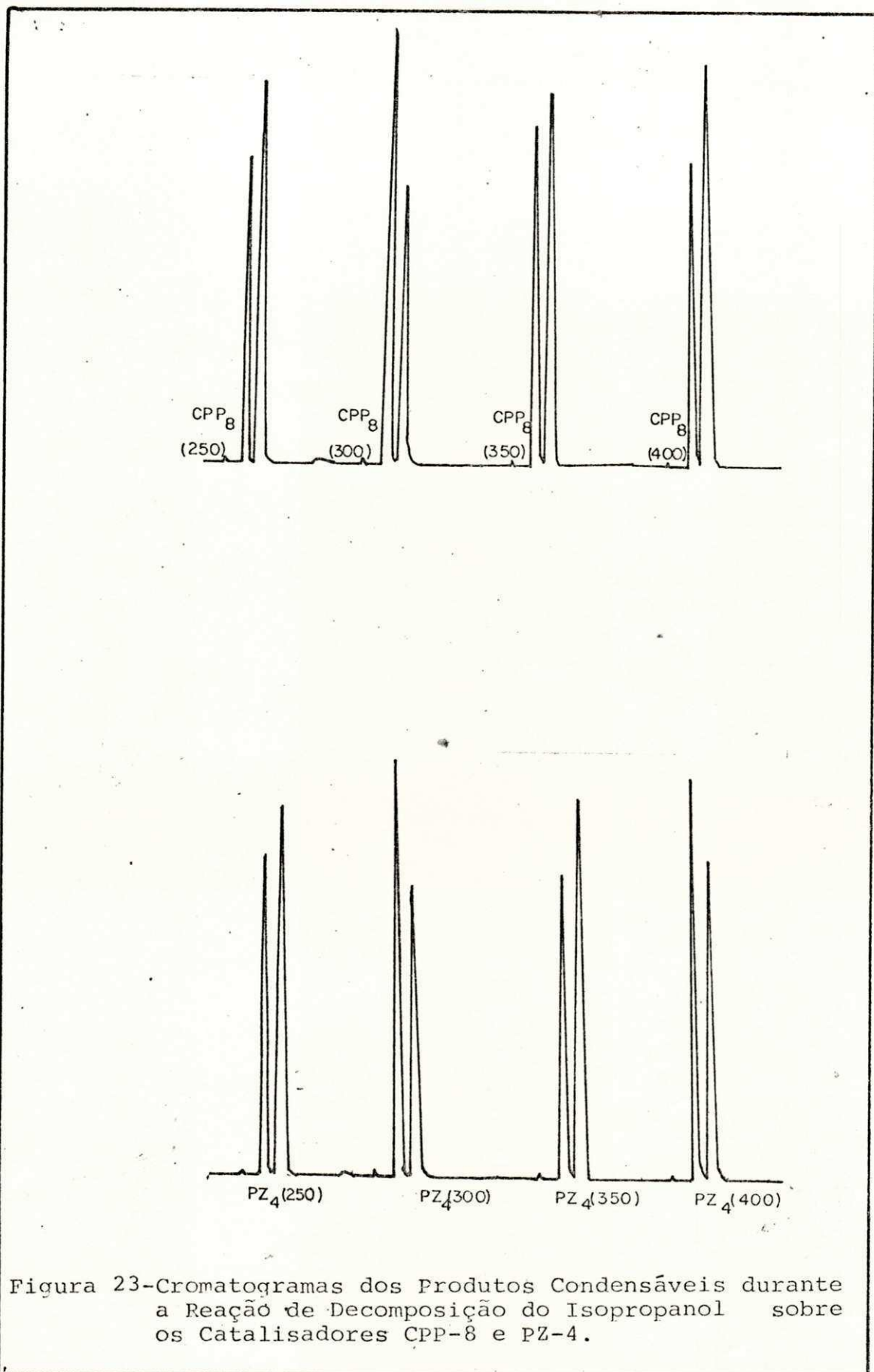


Figura 23-Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores CPP-8 e PZ-4.

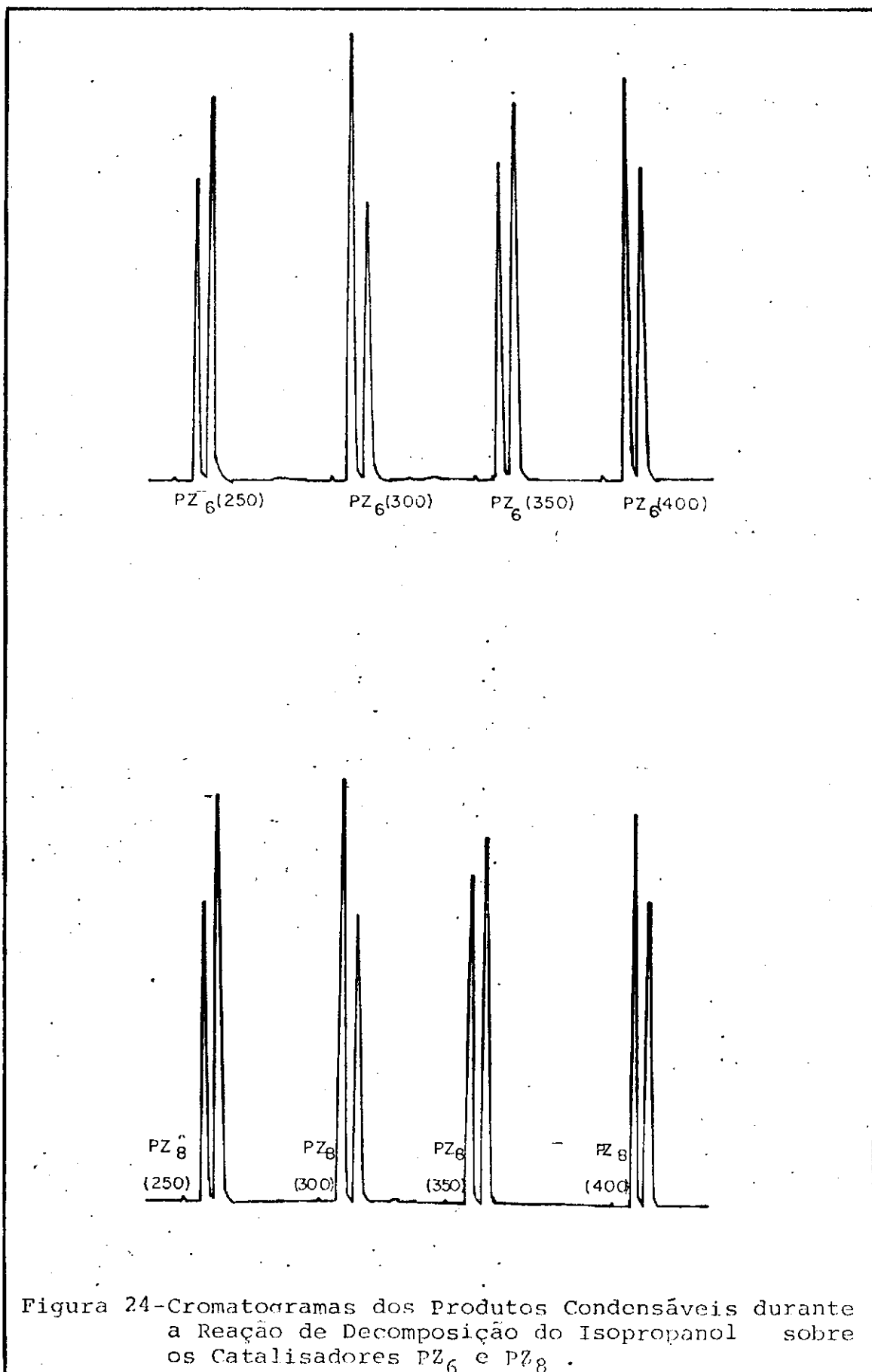


Figura 24-Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores PZ<sub>6</sub> e PZ<sub>8</sub>.

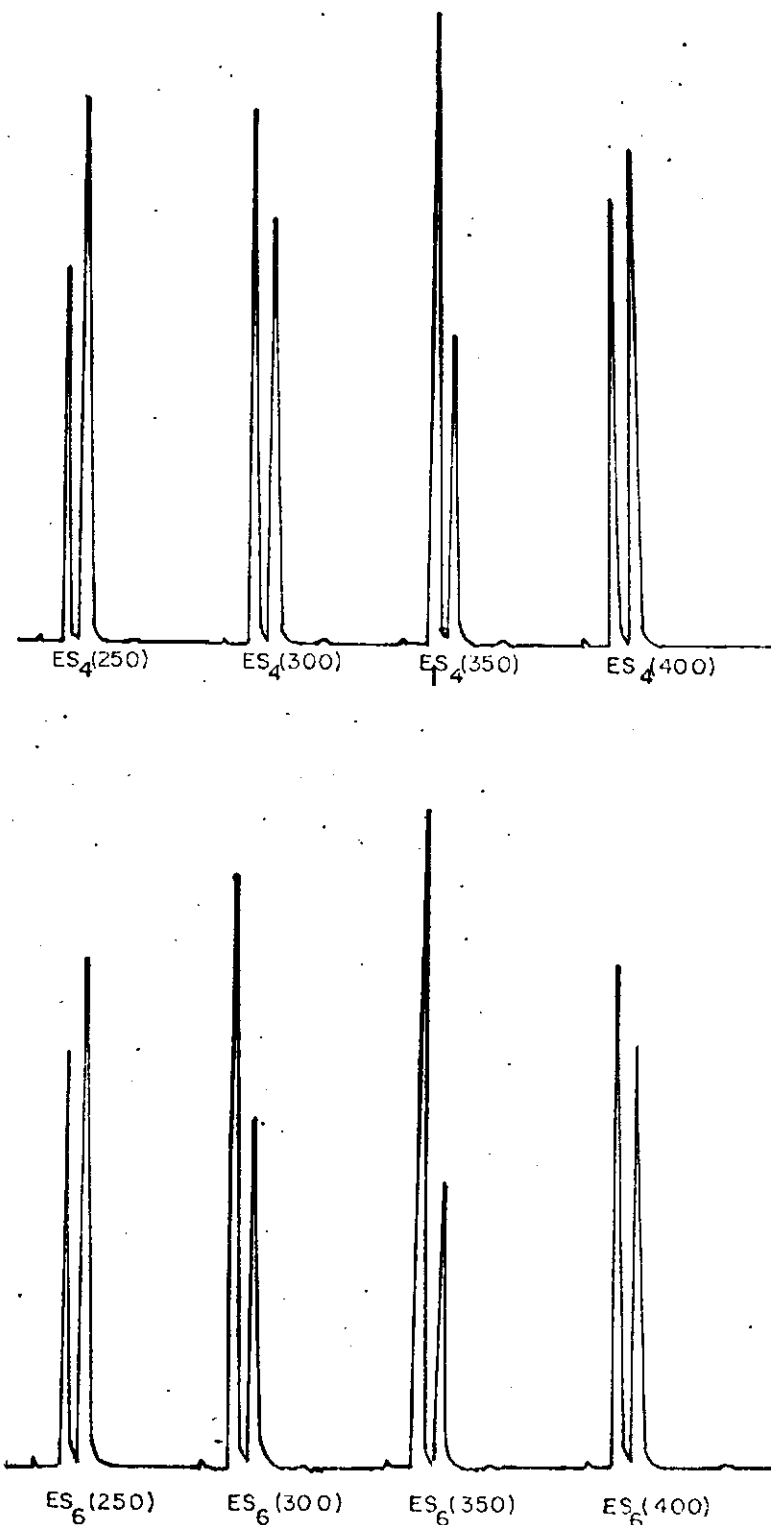


Figura 25 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores  $ES_4$  e  $ES_6$ .

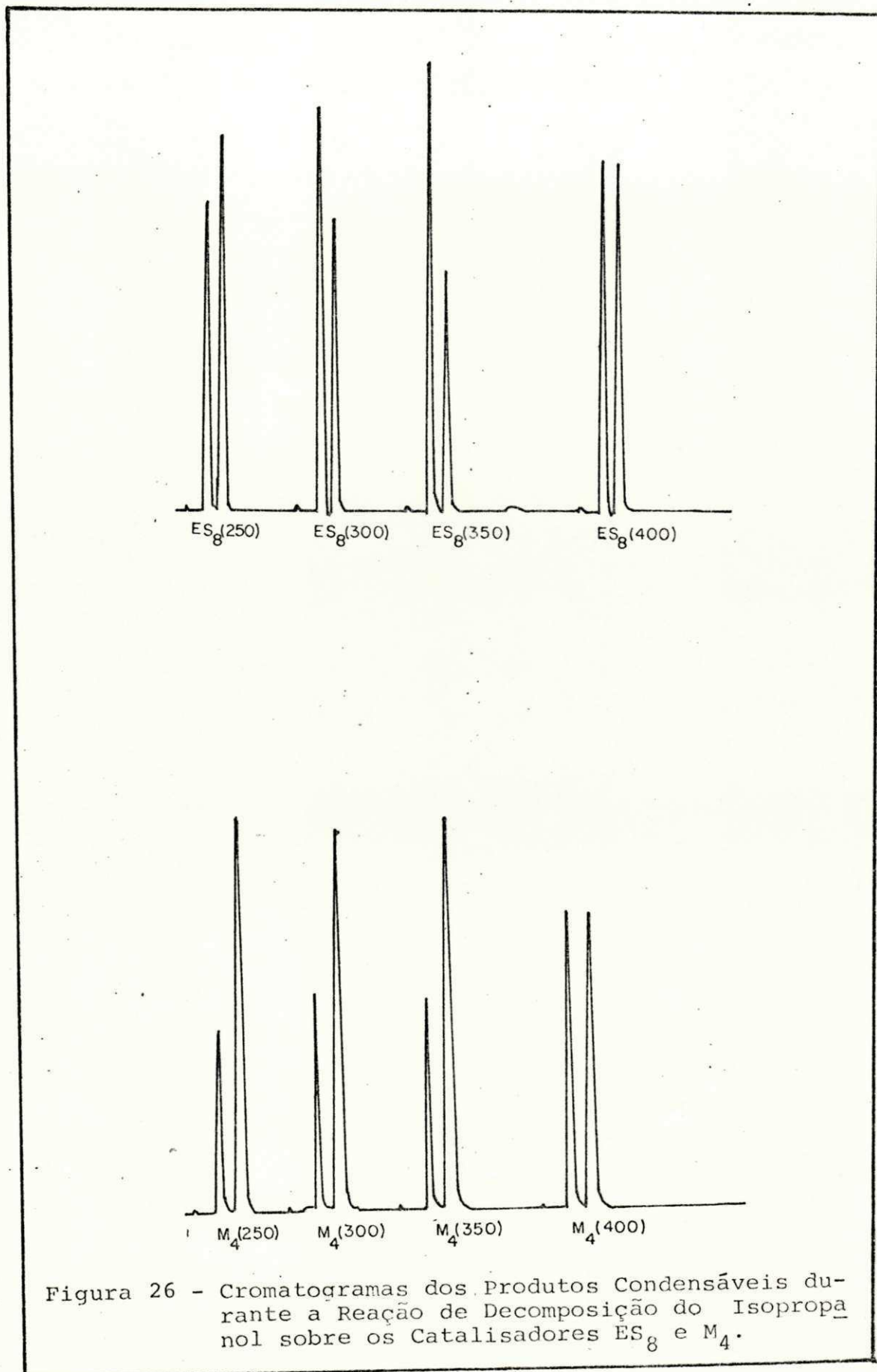


Figura 26 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores  $ES_8$  e  $M_4$ .

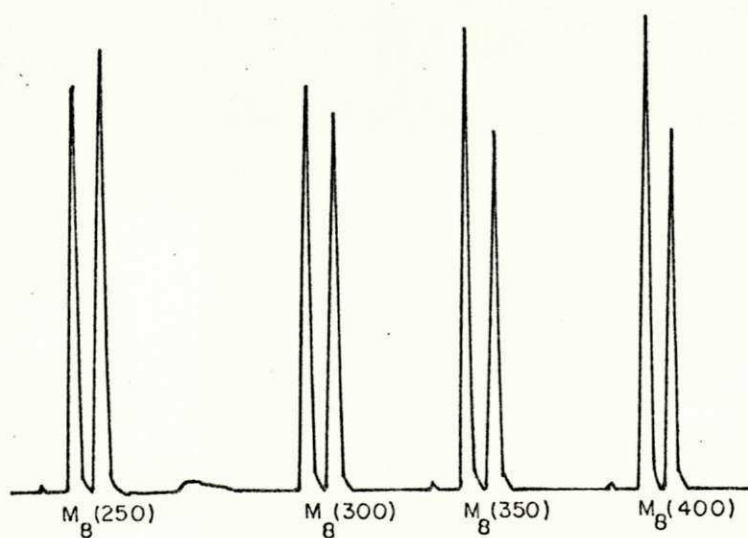
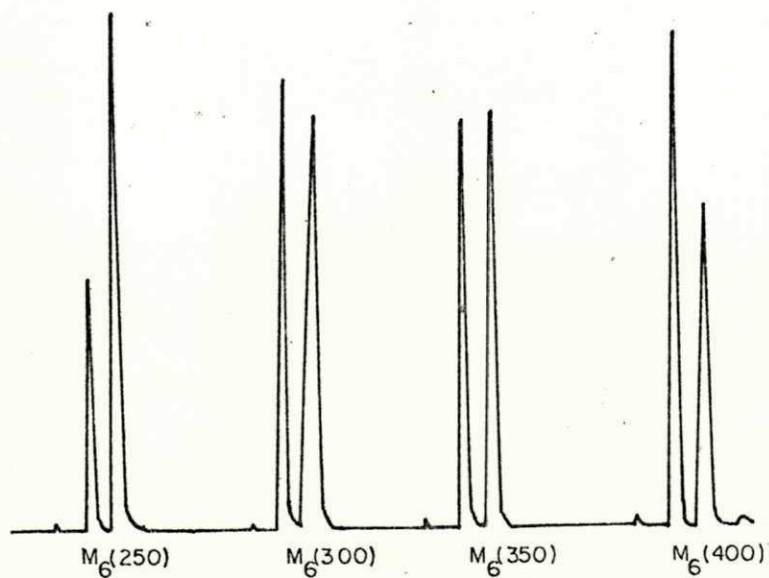


Figura 27 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores  $M_6$  e  $M_8$ .

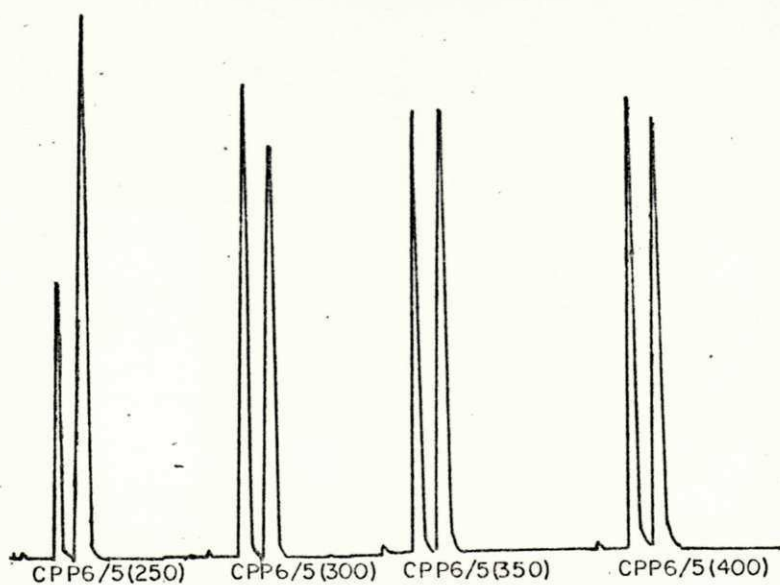
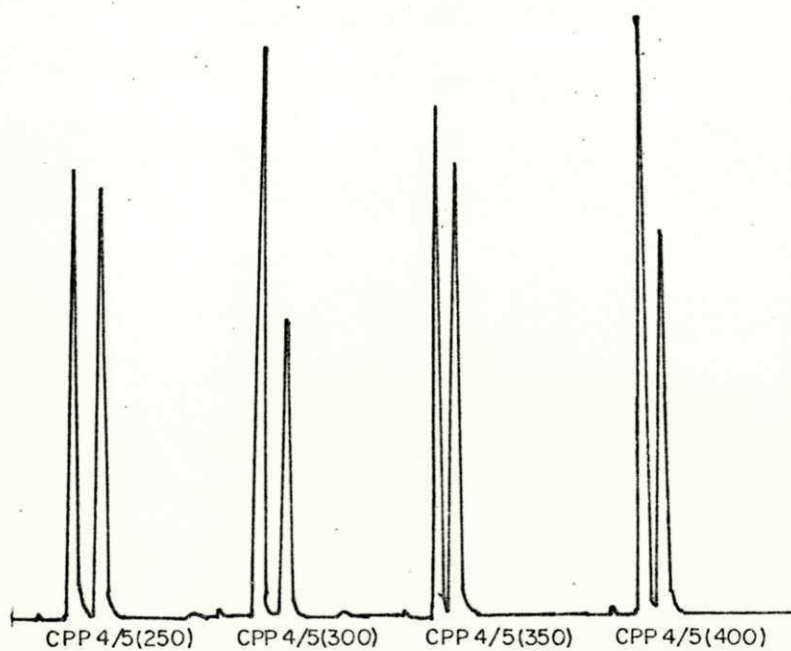


Figura 28 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores CPP 4/5 e CPP 6/5.

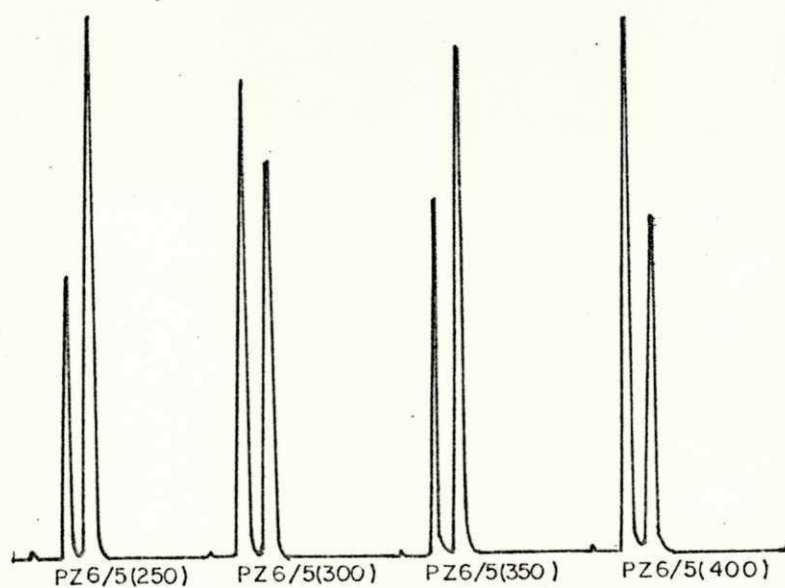
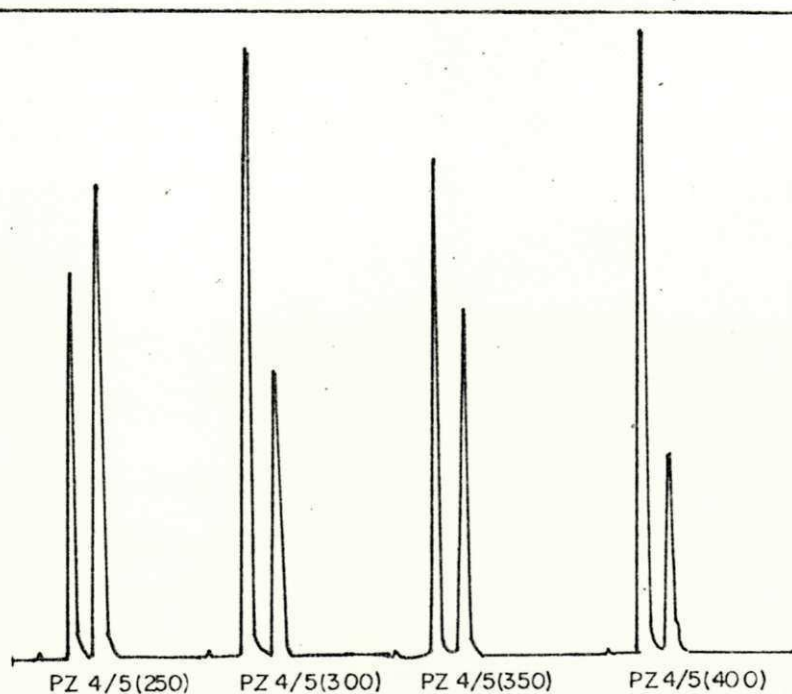


Figura 29 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores PZ 4/5 e PZ 6/5.



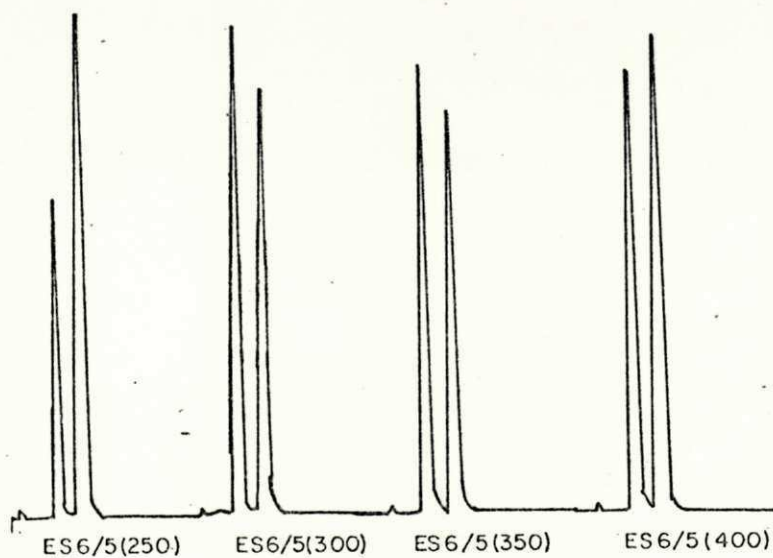
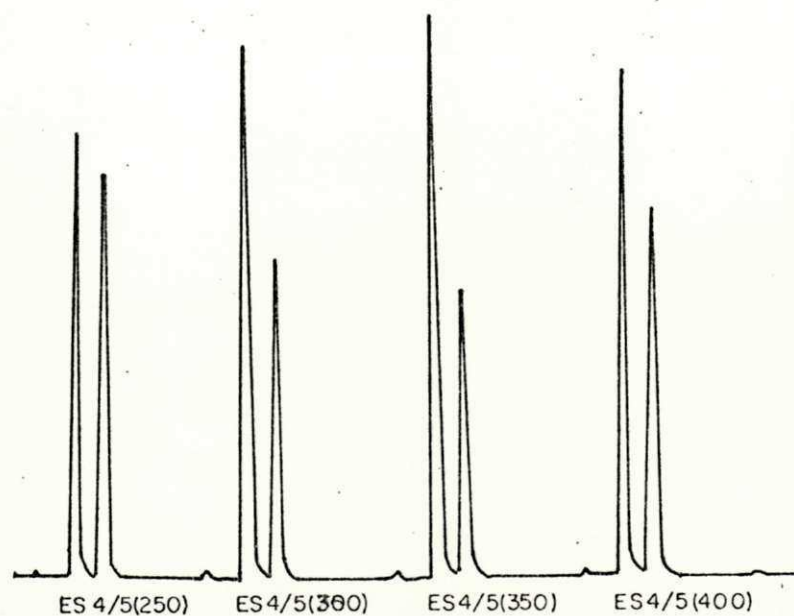


Figura 30 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores ES 4/5 e ES 6/5.

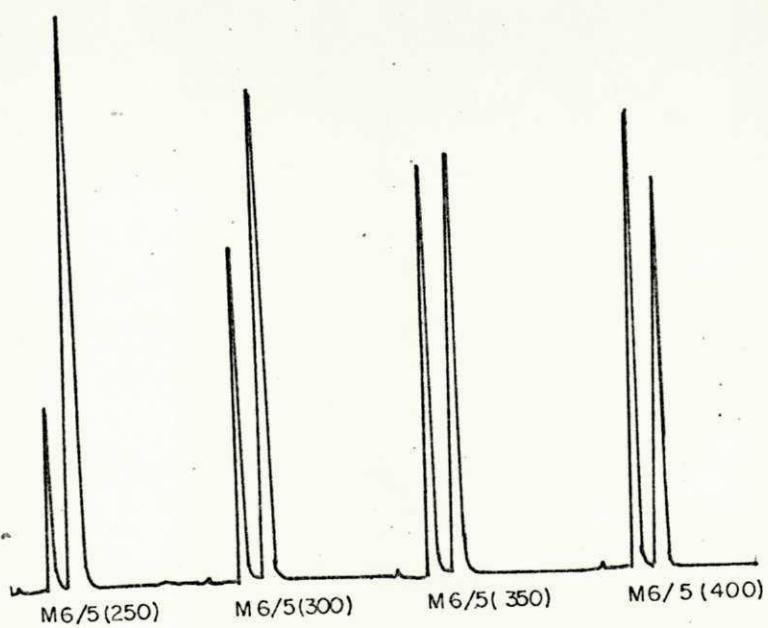
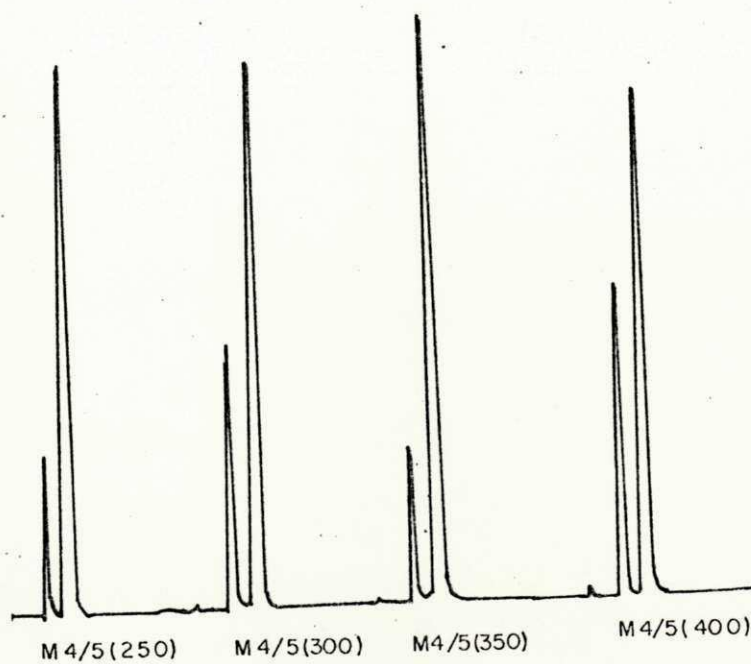
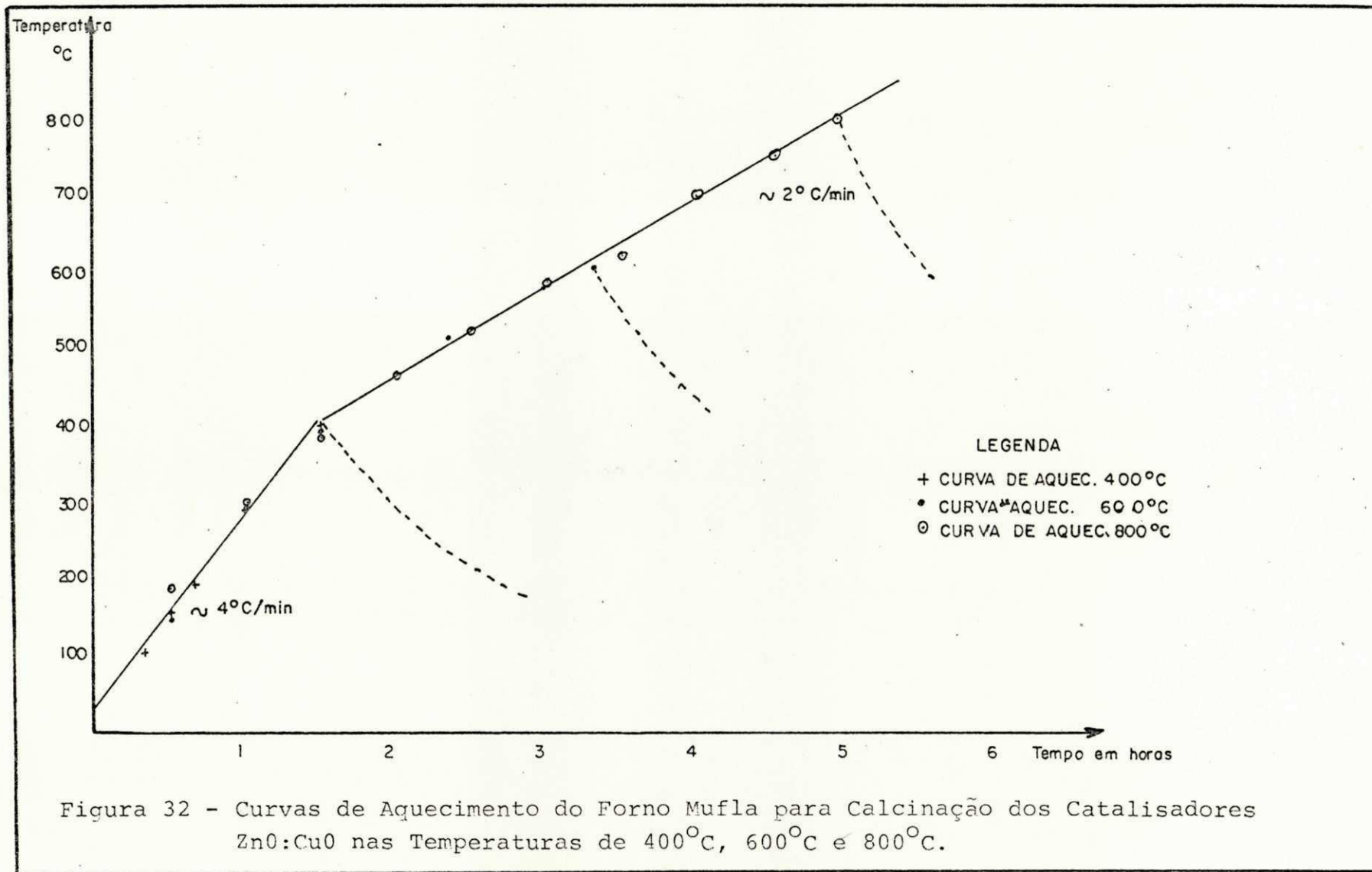


Figura 31 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol sobre os Catalisadores M 4/5 e M 6/5.



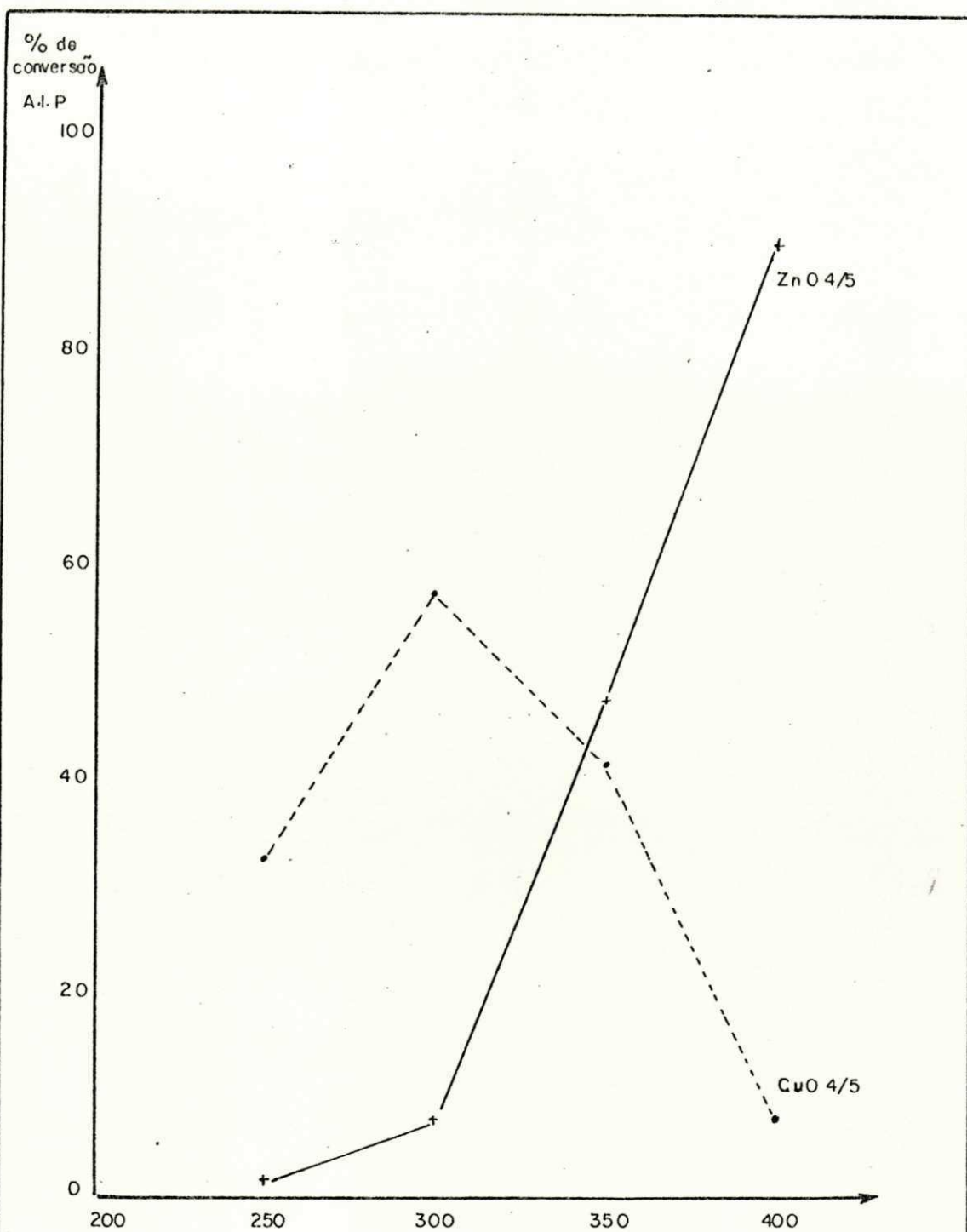


Figura 33 - Efeito da Temperatura da Reação na Atividade Catalítica dos Óxidos de Zinco e Cobre, Calcinados por Choque Térmico à 400°C, na reação de Desidrogenação do Isopropanol.

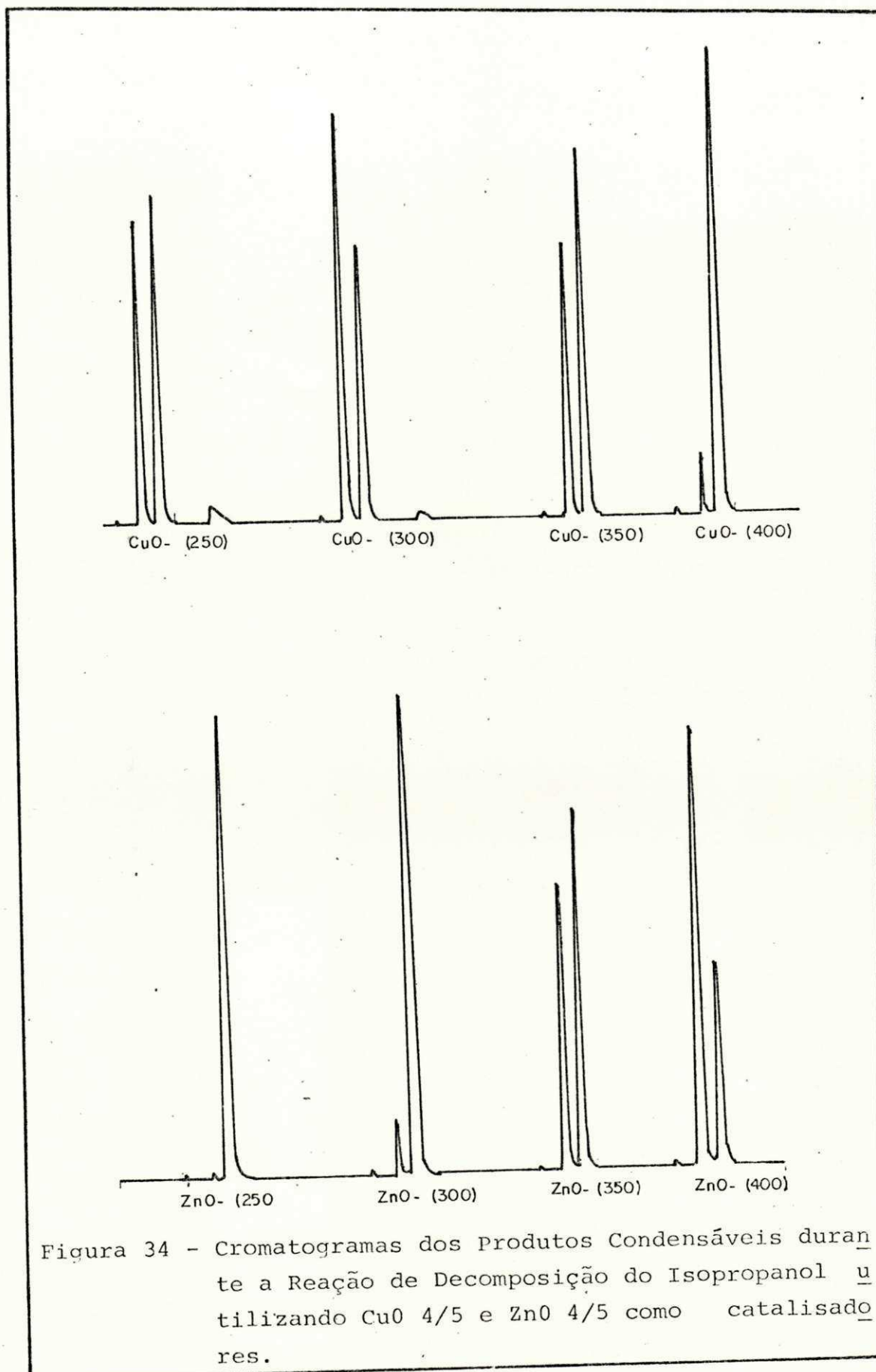


Figura 34 - Cromatogramas dos Produtos Condensáveis durante a Reação de Decomposição do Isopropanol utilizando CuO 4/5 e ZnO 4/5 como catalisadores.

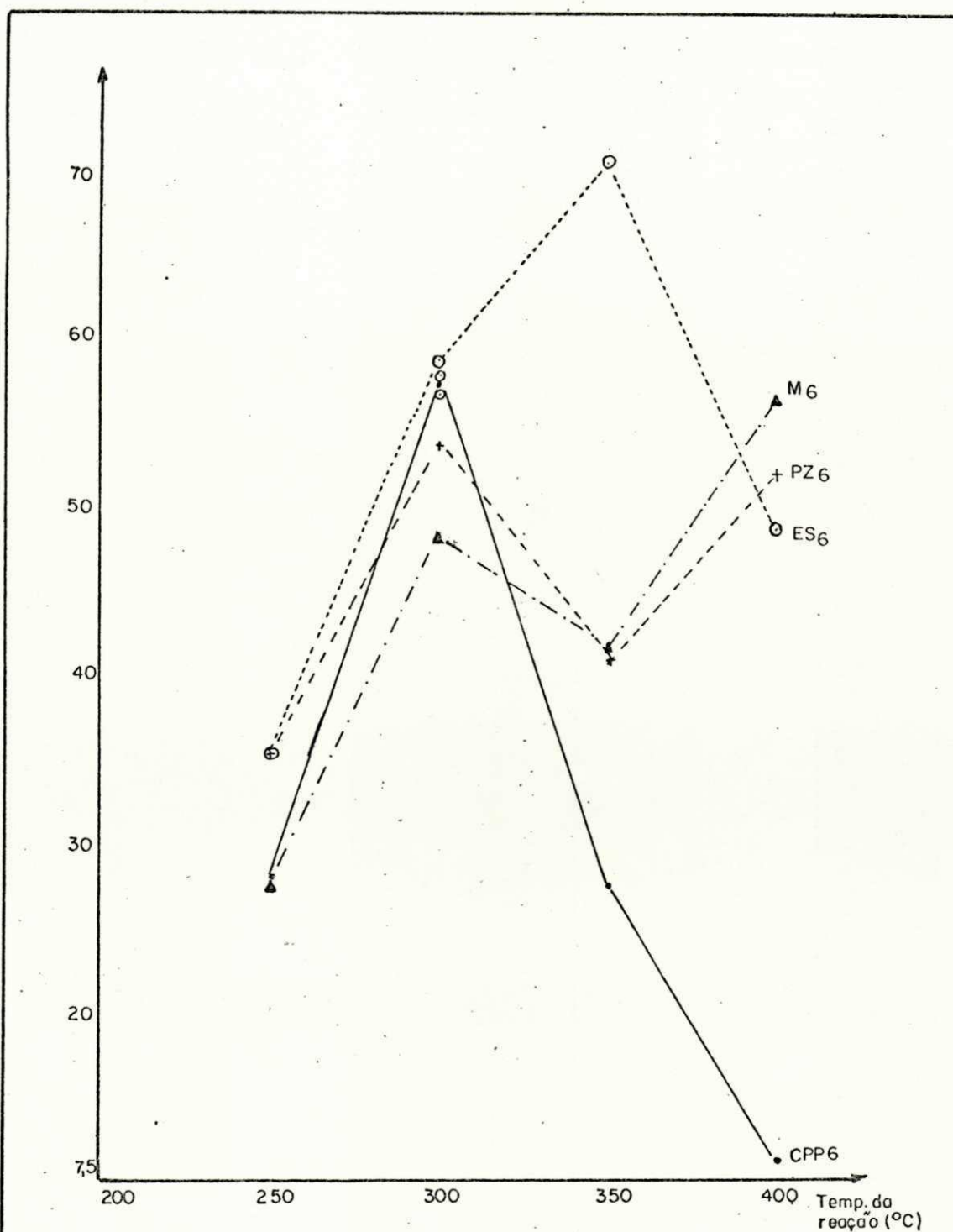
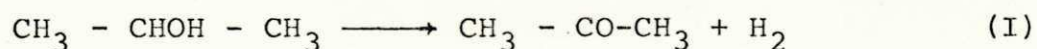


Figura 35 - Efeito da Temperatura de Reação sobre a Atividade Catalítica de Catalisadores Binários ZnO-CuO, Calcinados à 600°C, na Reação de Desidrogenação do Isopropanol. (Porcentagem de Conversão Avaliada por Análise Cromatográfica)

## APÊNDICE I

### AVALIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DO ISOPROPANOL, EM FUNÇÃO DA MEDIDA DE VAZÃO DO GÁS H<sub>2</sub> QUE EVOLUIU DA REAÇÃO

A reação pode ser descrita pela equação:



O isopropanol possui as características:

peso molecular = 60,1 g ; densidade = 0,78 g/ml.

#### 1. Cálculo para Determinação do Fluxo de Alimentação

Trabalhou-se com uma alimentação no reator de 15ml (Iso-  
propanol líquido/hora ou  $15 \times 0,78 = 11,7$  gramas/hora,

ou ainda  $\frac{11,7 \times 1}{60,1} = 0,194675$  moles/hora

Sabe-se que um mol de um gás ideal, ocupa o volume de

22,4 litros nas condições normais de temperatura e pressão. As reações foram feitas à temperatura ambiente de 30°C. Avaliando-se o volume ocupado por 0,194675 moles, nessa temperatura, e supondo que todo o gás evoluído, alcançou o equilíbrio com o meio, tem-se:

$$0,194675 \times 22.400 \times \frac{303}{273} = 4.839,93 \text{ ml/hora}$$

ou 
$$\frac{4839,93}{60} = \frac{80,66 \text{ (Isopropanol gasoso)ml}}{\text{min}}$$

## 2. Cálculo da Conversão do Isopropanol em Porcentagem

Como a estequiometria da equação (I) acima fornece uma relação de 1 mol de álcool para 1 mol de hidrogênio, a alimentação do reator, se fosse totalmente convertida, daria uma vazão de hidrogênio, medida no bolhômetro E de 80,66 ml/min.

Portanto, 80,66 ml/min corresponde à 100% de conversão (II).

Tomam-se várias medidas de vazão de H<sub>2</sub>, durante as reações. Padroniza-se a verificação do tempo para recolher-se 10 ml de H<sub>2</sub>, no bolhômetro. Um exemplo está mostrado abaixo: CATALISADOR ES-8, reação à 300°C. Início da reação às 17:25'. Após 7 minutos, foram tomados os tempos para se re



colher 10 ml do H<sub>2</sub>, de 2 em 2 minutos.

Hora real	Tempo em segundos p/recolher 10ml(H <sub>2</sub> )	Temperatura
17:32	12	300°C
17:34	12	299°C
17:36	12,5	299°C
17:38	12,6	300°C
17:40	13,3	301°C
17:42	13,5	300°C

A média aritmética de todos os tempos tomados para esse catalisador, nessa temperatura de reação, foi 12,65 segundos, correspondente a um volume de 10ml. Transformando essa vazão para ml/min, tem-se:

$$X = \frac{10 \times 60}{12,65} = 47,43 \text{ ml/min}$$

Esse dado consta da Tabela 2.

Para transformar essa vazão de gás, em conversão percentual do isopropanol, utiliza-se da relação (II). Por regra de três, avalia-se a conversão

$$\frac{\text{vazão medida do gás}}{80,66} \times 100 = \% \text{ conversão do isopropanol}$$

No caso considerado, a conversão foi 58,8%. Esse da  
do consta da tabela citada.

Não foi feito tratamento estatístico das tomadas de  
tempo, porém estima-se um erro associado às leituras, máxii  
do de 1%, ao se considerar:

- a) erro na leitura do cronômetro, igual a metade da  
menor subdivisão, que é 0,05 segundos.
- b) erro na leitura do bolhometro e acionamento do croo  
nômetro  $10 \pm 1$  ml.

## APÊNDICE II

### AVALIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DO ISOPROPANOL, EM FUNÇÃO DA ANÁLISE DOS CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS CONDENSÁVEIS

Como descrito anteriormente, os produtos condensáveis foram recolhidos do condensador em tubos de ensaio, arrolhados e identificados quanto ao tipo de catalisador e temperatura da reação. Esses produtos foram analisados no cromatógrafo a gás. Os cromatogramas dos produtos e inclusive das curvas padrão de álcool isopropílico, acetona e água, encontram-se nas figuras de 21 a 31.

As áreas sob as curvas dos cromatogramas foram medidas pelo uso de um planímetro de alta sensibilidade.

1. Cálculo da acetona e isopropanol não reagido (em %) contidos no condensador, a partir das áreas sob os picos no cromatograma

Exemplo calculado tomando-se por base os dados do en

saio realizado com o catalisador  $M_6$  à reação de  $250^{\circ}\text{C}$ :

Área dos picos-padrão (Fig. 21)	Volume
Álcool Isopropílico 0,030 $\text{cm}^2$	1 $\mu\text{l}$
Acetona 0,030 $\text{cm}^2$	1 $\mu\text{l}$

Área dos picos dos produtos no condensador (Fig. 27 )

Álcool Isopropílico 0,022 $\text{cm}^2$	a
Acetona 0,008 $\text{cm}^2$	b

Por uma regra de três, determina-se os volumes que ocupam o álcool isopropílico e a acetona, em 1 microlitro do condensado.

$$\begin{aligned} a &= \text{volume de álcool isopropílico} = 0,733 \mu\text{l} \\ b &= \text{volume de acetona} = 0,266 \mu\text{l} \\ (a + b) &= 0,999 \mu\text{l} \end{aligned}$$

Pela soma dos volumes, (a + b), é possível se avaliar o erro cometido, ao se coletar alíquotas do condensado para análise no cromatógrafo.

Uma das maneiras de corrigir esse erro é verificando a porcentagem que ocupam a acetona e o álcool isopropílico

não reagido, no condensado.

$$\% \text{ de álcool isopropílico} = \frac{a}{a+b} = 0,734 \text{ ou } 73,4\% \quad (\text{I})$$

$$\% \text{ de acetona} = \frac{b}{a+b} = 0,266 \text{ ou } 26,6\% \quad (\text{II})$$

2. Cálculo de conversão do isopropanol à partir do percentual da acetona e álcool isopropílico não convertido, no condensado

Uma vez determinado o volume e o percentual ocupado pelos produtos, no condensador, pode-se determinar facilmente o número de moles de cada componente da mistura.

$$\text{Volume} = \frac{\text{Massa}}{\text{densidade}} = \frac{n \times \text{Peso Molecular}}{\text{densidade}}$$

assim, o número de moles do álcool isopropílico não reagido foi:

$$n_{\text{ÁLCOOL}} = \frac{V_{\text{álcool}} \times 0,78}{60,1} = (0,0129) V_{\text{álcool}}$$

o número de moles da acetona foi:

$$n_{\text{ACETONA}} = \frac{V \times 0,79}{50,08} = (0,0136) V_{\text{acetona}}$$

Considerando o volume de  $1\mu\ell$ , os volumes de álcool e de acetona, são retirados diretamente das relações (I) e (II).

Assim, para o caso considerado

$$n_{\text{álcool}} = 9,469$$

$$n_{\text{acetona}} = 3,618$$

Da reação de desidrogenação do isopropanol, estima-se a conversão, como sendo

$$\alpha = \frac{n(\text{acetona})}{n(\text{álcool não reagido}) + n(\text{acetona})}$$

No exemplo considerado

$$\alpha = \frac{3,618}{(9,469 + 3,618)} = 0,2764 \quad \text{ou} \quad 27,64 \%$$

A comparação da conversão do isopropanol, para o catalisador  $M_6$  à  $250^\circ\text{C}$ , calculada pela análise do gás hidrogênio (Tabela 2) mostra uma boa aproximação para os dois métodos de tratamento dos dados experimentais. Essa concordância pode ser verificada pela tendência dos gráficos da Figura 35, comparados ao da Fig.17. Nessa dissertação optou-se por trabalhar com os dados de conversão obtidos à partir da evolução do hidrogênio.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. CIOLA, R. "Fundamentos da Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p. 3.
02. NOTHEMBERG, M. e FIGUEIREDO, W. , "Catálise Avança no País". Química e Derivados, 255, Agosto 1985.
03. NATTA, G. "Synthesis of Methanol". Catalysis Fundamentals Principles, Edit. by Emmett, vol. III, 349-411, 1955.
04. FROLICH, P. K., et al., Ind. Eng. Chem. 21, 109, 1929, apud KLIER, K. "Advances in Catalysis", vol. 31, 1982.
05. KRYLOV, O. V. "Catalysis by Nonmetals - Rules for Catalyst Selection". New York, Academic Press, 1970.
06. ROGINSKII, S. Z. Zh. Fis. Khim. 6, 1935, apud KRYLOV,

- O. V. "Catalysis..." op. cit. p. 116.
07. NEUNHOEFFER, O. Chem. Techn. 9, 3, 1957, apud KRYLOV, O. V. "Catalysis..." op. cit. p. 116.
08. UMA, R. e KURIACOSE, J. C. "Influence of Products on the Catalytic Activity of a  $ZnO-Al_2O_3$  Catalyst: Dehydrogenation of Isopropanol". Indian Journal of Chemistry, vol. 10, Jan 1972.
09. GARNER, W. E. "Advances in Catalysis". 9, 169, 1952 apud KRYLOV, O. V. "Catalysis by..." p.11 .
10. VOLKENSHTEIN, F. F., "Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors" apud KRYLOV, O. V. "Catalysis by..." op. cit. p.5 .
11. CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 345.
12. Idem, Ibidem p. 346.
13. CIOLA, R. Tese de Doutorado FFCL-USP, 1961. Apud CIOLA, R. "Fundamentos..." p. 346.
14. MAYDONOVSKAYA, L. G. Uchnye Zapischi Tansk. G. Univ. Im V. V. Kuibysheva, 29, 42, 1959 apud CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 346.



15. KRYLOV, O. V. "Catalysis..." op. cit. p. 116.
16. GORSKAYA, L. A. e SLINKIN, A. A. "A New Chromatographic Method for the Analysis of Catalytic Decompositions Products of Isopropanol" translated from Kinetika i Kataliz, vol. 18, Nº 5, 1977.
17. AI, MAMORU. "The Oxidation Activity and Acid-base properties of Mixed Oxide Catalysts Containing Titânia. I. the  $TiO_2$   $MoO_3$  and  $TiO_2-V_2O_5$  systems". Bul. of Chem. Society of Japan, vol. 49 (5). 1976.
18. CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 335.
19. Idem, Ibidem p. 104.
20. KRYLOV, O. V. "Catalysis..." op. cit. p. 130.
21. VOLKENSHTEIN, F. Apud PANCHENKOV, G. M; LEBEDEV, V.P. "Chemical Kinetics and Catalysis" Mir Publishers, Moscow, 1976.
22. BALANDIN, A. A. "Advances in Catalysis", X, 1958, apud CIOLA. R. "Fundamentos..." op. cit. p.338.
23. ZNABROVA, G. M. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 133, 1960,

apud CIOLA, R. "Fundamentos...", op. cit. p. 339.

24. GARCIA DE LA BANDA, J. F.; ORLANDINI, G. K. e AGUDO, A. L. An. Real Soc. Esp. Fis. Quim., 62, 1966, apud CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 339.
25. BORESKOV, G. K. "Scientific Basis of Catalyst Preparation", chapter of "Preparation of Catalysts" edited by Delmon, B et al., ESLEVIER PUBLISHING COMPANY, 1976.
26. CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 17.
27. TRAÍNA, F. "A Produção Industrial de Formaldeído: o Processo com Catalisador à base de Óxidos. Propriedades, Preparação e Desativação do Catalisador". Anais do 2º Seminário de Catálise, São Paulo, IBP/CC 1983.
28. SATTERFIELD, C. N. "Heterogeneous Catalysis in Practice", (Chapter IV: Catalyst Preparation and Manufacture) 1ª ed. New York, McGraw-Hill, 1980.
29. NEIMARK, A. V. et al. "Theory of Preparation of Supported Catalysts". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 1981.

30. CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 19.
31. Idem, Ibidem p. 29.
32. TRAPNEL, B. M. "Chimisorption", Butterworths Scient . Publ., Londres, 1965, apud CIOLA, R., "Fundamentos..." op. cit. p. 30.
33. EWING, W. W.; RHODA, R. N. "Determination of Relative Specific Surface of Zinc Oxide Pigments". Analytical Chemistry, 22, 1950.
34. HARKINS, W. D.; GANS, D. M. Journal of American Chem. Soc. 53, 1931, Apud. EWING, W. W. "Determination..." op. cit.
35. EWING, W. W. "Adsorption of Pigments: The Specific Surface of Some Zinc Oxides" Journal of American Chem. Soc. 61, 1939.
36. SMITH, H. A.; FUSEK, J. F. J. Am. Chem. Soc., 68 , 1946, apud EWING, W. W. "Determination..." op. cit.
37. KIPLING, J. J.; WRIGHT, E. H. M. "Adsorption from Binary Systems of Limited Concentration Range: Application of Some Fundamental Concepts" . Journal of Chem. Soc. 855, 1962.

38. KIPLING, J. J.; WRIGHT, E. H. M. "Adsorption on Carbon Black from Solutions of Monocarboxylic acids : The Higher Members". Journal of Chem. Soc. 3382, 1963.
39. KIPLING, J. J.; WRIGHT, E. H. M. "The Adsorption of Stearic Acid From Solution by Oxide Adsorbents " Journal of Chem. Soc. 3535, 1964.
40. TANABE, K. "Solid Acid and Base Catalysts". Chapter V of "Catalysis. Science and Technology" edited by John R. Anderson and Michel Boudart , Springer-Verlag, 1981.
41. KLIER, K. "Methanol Synthesis". Advances in Cataly<sub>s</sub>is, vol. 31. 1982.
42. KUNG, H. H. "Methanol Synthesis". Cat. Rev. Sci. Eng. 22, (2) 1980.
43. SOUSA, J. F.; SWARNAKAR, R. "Relatório de Bolsa de Pesquisa, CNPq" Julho-Nov, 1984.
44. ANDREW, S. P. S. "Heterogeneous Catalyst Preparation : The Fabrication of Microstructures" in "Preparation of Catalysts" Edited by Delmon, B. et al. ELSEVIER Scientific Publis. Company 1976.

45. JEWUR, S. S. "Investigation of the Surface Interaction of Acetic Acid with iron Oxide During Catalytic Ketonization", Ph.D. Thesis, 1976.
46. JEWUR, S. S. e CARVALHO, J. M. "Desidratação Catalítica do Etanol, 2-propanol e t-butanol sobre Óxido de alumínio". Anais do 2º Seminário de Catãlise, São Paulo, IBP/CC, 1983.
47. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. J. J. Am. Chem. Soc., 60, 1938. Apud CIOLA, R. "Fundamentos..." op. cit. p. 59.
48. GARNER, W. E. Disc. Faraday Soc., 8, 211, 1950 apud JEWUR, S. S. "Investigation..." op. cit. p.7 .
49. CIMINO, A.; MOLINARI, E e CRAMAROSA, F; Journal of Catalysis, 2, 315, 1963 apud KRYLOV, O. V . "Catalysis..." op. cit. p.5.
50. JOHNSON Jr. D. W.; GALLAGHER, P. K. "Reactive Powders from Solutions" Chapter 12 of "Ceramic Processing Before Firing", Edited by Onoda Jr. , George et. al., John Wiley and Sons, New York, 1978.

BIBLIOGRAFIA ADICIONAL †

01. AGNY, R. M., TAKOUDIS, C. G. Synthesis of Methanol from Carbon Monoxide and Hydrogen over a Cooper - Zinc Oxide - Alumina Catalyst. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985, 24, 50-55.
02. AI, MAMORU. The Oxidation Activity and Acid-base Properties of Mixed Oxide Catalysts Containing Titania. I. The  $TiO_2-MoO_3$  and  $TiO_2-V_2O_5$  Systems. Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 49(5), 1328-1334, 1976.
03. AI, MAMORU. Oxidation Activity and Acid-base Properties of Mixed Oxide Catalysts Containing Titania. II. The  $TiO_2 - V_2O_5-P_2O_5$  System. Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 50(2), 355-358, 1977.
04. ANDREW, S. P. S. Catalyst Handbook. Welf Scientific Books, London, 1970.

05. ASTON, J. G., ISSEROW, S., SZASZ, G.J., KENNEDY, R. M.  
An Empirical Correlation and Method of Calculation of Barriers Hindering Internal Rotation .  
The Journal of Chemical Physics, vol. 12 (8) ,  
August 1944.
06. BRENET, J. P. Electrochemical Behaviour of Metallic  
Oxides. Journal of Power Sources, 4, 183-190 ,  
1979.
07. BRUNELLE, J. P. Preparation of Catalysts by Adsorption  
of Metal Complexes on Mineral Oxides. Pure Appl.  
Chem., 50, 9-10, 1978.
08. BUCKLEY, E., HERINGTON, E. F. G. Equilibria in Some  
Secondary Alcohol + Hydrogen + Ketone Systems.  
Trans. Faraday Soc., 61, 1618, 1965.
09. CHEN, T. J., SOUZA SANTOS, P., FERREIRA, H. C., FUCHS  
CALIL, S., ZANDONADI, A. R., CAMPOS, L.V. De  
terminação da Capacidade de Troca de Cátions e  
da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins  
Cerâmicos Brasileiros pelo Azul de Metileno e  
sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnolô  
gicas. Cerâmica, XX - 79 - Julho a Setembro de  
1974.
10. CIOLA, R. Predicting Chemical Reactions by Thermodi

namics. Ind. Eng. Chem., vol. 49(10), October 1957.

11. CRIADO, J. M. The Magnitude of the Metal-Oxygen Bond Energy of Oxide Catalysts. Journal of Catalysis, 37, 563-564, 1975.
12. CUBBERLEY, A. H., MUELLER, M. B. Equilibrium Studies on the Dehydrogenation of Primary and Secondary Alcohols. I. 2 - Butanol, 2 - Octanol, Cyclopentanol and Benzyl Alcohol. Journal of American Chemical Society, vol. 68, 1149, July 1946.
13. DAVIS, B. H. Catalytic Conversion of Alcohols VI . Selectivity of Indium Oxide. Journal of Catalysis. 52, 435-444, 1978.
14. DENNY, P. J. Porous Ceramic Coatings on Metal Substrates as Catalyst Supports. Chapter of Preparation of Catalysts, edited by DELMON, B. et al., Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
15. FENELONOV, V. B., NEIMARK, A. V., KHEIFETS, L. I., SAMAKHOV, A. A. Analysis of Steps of Impregnation and Drying in Preparation of Supported Catalysts. Preparation of Heterogeneous Catalysts. Preprints of Second International Symposium. Brussels, 1978.



16. GAUR, P. K., CHATTERJEE, A. R., CHHABRA, M. S., BHATTA CHARYYA, N. B. Dependence of Desulphurization Activity of Zinc Oxide on its Structural Parameters. *Technology*, vol. 7 (3), 1970.
  
17. GHERARDI P., RUGGERI, O., TRIFIRO, F., VACCARI, A. Preparation of Cu-Zn-Al mixed Hydroxycarbonates Precursors of Catalysts for the Synthesis of Methanol at Low Pressure. Proc. of 8<sup>th</sup> Inter.Congress on Catal., 1983.
  
18. GIL'DEBRAND, E.I. Low Concentration Catalysts on Carriers. *International Chemical Engineering*, vol. 6(3), July 1966.
  
19. HANSEN, R. S., FU, Y., BARTELL, F. E. Multimolecular Adsorption from Binary Liquid Solutions. *J.Phys. Colloid Chem.*, 53, 769, 1949.
  
20. HOFSTADT, C. E., SCHNEIDER, M., BOCK, O., KOCHLOEFL, K. Effect of Preparation Methods and Promoters on Activity and Selectivity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K Catalysts in Aliphatic Alcohols Synthesis from CO and H<sub>2</sub>. Proc. of 8<sup>th</sup> Inter. Congress on Catal. 1983.

21. HUFFMAN, J. R., DODGE, B. F. Decomposition of Methanol over Catalysts Composed of Oxides of Zinc and Chromium. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21(11).
22. JEWUR, S. S. Predição da Preferência de Propriedades Ácido-Base de Catalisadores Sólidos Baseada na Natureza dos Reagentes e seus Produtos. *Ciência e Cultura*, 34(2), Fevereiro de 1982.
23. KLIER, K. Oxidation - Reduction Potentials and Their Relation to the Catalytic Activity of Transition Metal Oxides. *Journal of Catalysis*, 8, 14-21, 1967.
24. KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., SHIMOKAWABE, M., TAKAHASHI, K. Preparation of Copper Supported on Metal Oxides and Methanol Steam Reforming Reaction. Proc. of 8<sup>th</sup> Inter. Congress on Catal., 1983.
25. KOLB, H. J., BURWELL, Jr., R.L. - Equilibrium in the Dehydrogenation of Secondary Propyl and Butyl Alcohols. *Journal of American Chemical Society*, vol. 67, 1084, July 1945.
26. KOTERA, Y., OBA, M., OGAWA, K., SHIMOMURA, K., UCHIDA, H. The Preparation of the Catalysts for Methanol Synthesis and Their Characteristics. Chapter

of Preparation of Catalysts, edited by DELMON, B. et al., Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

27. MIYATA, H., HATA, K., NAKAJIMA, T., KUBOKAWA, Y. Infrared Studies of the Oxidation of 2-Propanol on ZnO. Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2401-2402, 1980.
28. MIYATA, H., NAKAJIMA, T., KUBOKAWA, Y. Infrared Studies of Oxidation of 2-Butanol and 2-Methyl - 2 - propanol Adsorbed on ZnO. Journal of Catalysis, 69, 292-298, 1981.
29. MOLSTAD, M. C., DODGE, B.F. Zinc Oxide-Chromium Oxide Catalysts for Methanol Synthesis. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 27 (2).
30. MOREIRA DA SILVA, R. R. C. Efeito de Alguns Catalisadores sobre a Taxa de Formação do Metanol. Tese submetida ao Corpo Docente da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da UFRJ como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências (M.Sc.), Rio de Janeiro, Brasil, Janeiro de 1981.
31. NARAYANA, D., LAL, J., KESAVULU, V. Chemisorption of Hydrogen and Ethylene and Hydrogenation of Ethylene on Zinc Oxide. The Journal of Physical Che

mistry, vol. 74 (23), 1970.

32. NEVINS, M.J., WEINTRITT, D. J. Determination of Cation Exchange Capacity by Methylene Blue Adsorption. Ceramic Bulletin, vol. 46 (6), 1967.
33. NIKITENKO, V.A., PAS'KO, P. G. Thermodynamic Analysis of Intrinsic Defects in Single Crystals of Zinc Oxide With Deviations from Stoichiometry. Inorganic Materials. Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, vol. 13 (11), 2026-2030, November 1977.
34. OGINO, Y., OBA, M., UCHIDA, H. Catalytic Activity for Methanol Synthesis of Zinc Oxide-Chromium Oxide-Copper Oxide Catalysts and its Structural Dependency. Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol. 33 (3) , 1960.
35. PARKS, G. S., KELLEY, K.K. The Application of the Third Law of Thermodynamics to Some Organic Reactions. J. Physic Chem., 32, 734, 1938.
36. PHELPS, G. W., HARRIS, D. L. Specific Surface and Dry Strength by Methylene Blue Adsorption. Ceramic Bulletin, vol. 47(12), 1968.
37. RAY, E.C. Catalyst Manufacture - A Growing Industry.

Chemical Engineering, May, 1948.

38. RIDEAL, E. K. On the Catalytic Dehydrogenation of Alcohols. Proc. Roy. Soc. (London), A99, 153, 1921.
39. RUCKENSTEIN, E., KRISHNAN, R., RAI, K. N. Oxygen Depletion of Oxide Catalysts. Journal of Catalysis, 45, 270-273, 1976.
40. SAUSSEY, J., LAVALLEY, J.C. Étude Infrarouge des Sites D'Adsorption du Butyne-1 sur ZnO par Empoisonnement Sélectif de la Surface. Journal de Chimie Physique, vol. 75(5), 1978.
41. SHUMANN, S. C., ASTON, J. G. The Entropy of Acetone and Isopropyl Alcohol from Molecular Data. The Equilibrium in the Dehydrogenation of Isopropyl Alcohol. Journal of Chemical Physics, vol. 6, August 1938.
42. STORCH, H. H. Behavior of Zinc Oxide and Zinc Oxide-Chromium Oxide Catalysts in the Decomposition and Synthesis of Methanol. Journal Physic Chem, 32, 1743, 1928.
43. SUEN, T. J., CHIEN, T.P., CHU, P.S. Influence of External Factors in Catalytic Reactions. Dehydrogeneration

nation of Ethyl Alcohol with Copper Catalyst .  
Industrial and Engineering Chemistry, vol.34(6).

44. TANABE, K., SUMIYOSHI, T., SHIBATA, K., KIYOURA, T. ,  
KITAGAWA, J. A New Hypothesis Regarding the  
Surface Acidity of Binary Metal Oxides. Bulletin  
of the Chemical Society of Japan, vol. 47(5) ,  
1064-1066, 1974.

45. VILLA, P., FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G., GARONE,  
G., PASQUON, I. Synthesis of Alcohols from  
Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the  
Low-Pressure Methanol Synthesis. Ind. Eng. Chem.  
Process Des. Dev. 24, 12-19, 1985.