

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

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO EM O₂ E H₂
SOBRE A ATIVIDADE DO Cr₂O₃/MnO₂ NA
DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL**

VICEMÁRIO SIMÕES

Campina Grande - Paraíba

Março - 1993

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO EM O₂ E H₂
SOBRE A ATIVIDADE DO Cr₂O₃/MnO₂ NA
DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL**



S594i Simões, Vicemário.
Influência do pré-tratamento em O₂ e H₂ sobre a
atividade do Cr₂O₃/MnO₂ na desidrogenação do isopropanol /
Vicemário Simões. - Campina Grande, 1993.
77 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 1993.

"Orientação : Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar, Prof. Dr.
Michel François Fossy".

Referências.

1. Processos Químicos - Tratamento. 2. Desidrogenação do
Isopropanol. 3. Processos e Operações. 4. Dissertação -
Engenharia Química. I. Swarnakar, Ramdayal. II. Fossy,
Michel François. III. Universidade Federal da Paraíba -
Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 66.09(043)

VICEMÁRIO SIMÕES

Engenheiro Químico - UFPB - Campus II - Campina Grande (PB)

Licenciado em Química - UEPB - Campina Grande (PB).

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO EM O₂ E H₂
SOBRE A ATIVIDADE DO Cr₂O₃/MnO₂ NA
DESIDROGENAÇÃO 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.

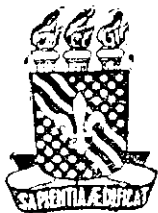
Área de Concentração: Operações e Processos

Dr. Ramdayal Swarnakar
Professor orientador

Dr. Michel François Fossy
Professor co-orientador

Campina Grande - Paraíba

Março - 1993



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR

CPGEQ - COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUENCIA DO PRE-TRATAMENTO EM O₂ E H₂ SOBRE A ATIVI-
DADE DO Cr₂O₃/MnO₂ NA DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL.

Dissertação aprovada em 29 /março / 1993 .

Dr. Ramdayal Swarnakar

Professor orientador

Dr. Michel Francois Fossy

Professor co-orientador

Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva

Examinador

Campina Grande - Paraíba

Março - 1993

DEDICATÓRIA

A meus pais, Vicente (in memoriam) e Maria do Carmo, pelo amor, apoio, dedicação e sobretudo fé, para que alcançasse mais um degrau na minha vida profissional.

A minha querida esposa Gisélia, pela paciência e incentivo neste trabalho, as minhas filhas Raisia e Raiana, e ao meu filho caçula Ramón, que este trabalho um dia possa ser tomado como exemplo.

A meus irmãos Vicente, Vicemá, Vimário, Namário, Naon, Francisco e Iraná, pelos constantes incentivos em mais uma etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Ramdayal Swarnakar e Dr. Michel François Fossy, orientador e co-orientador, respectivamente, pela dedicação, orientação, apoio e segurança, ao longo deste trabalho. Também agradeço pela oportunidade de tê-los como colegas e amigos.

A coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Dr. Kepler Borges França, coordenador deste curso, pelo incentivo neste trabalho. Na oportunidade, também as funcionárias Maria José Bezerra Cavalcanti e Maricé Ferreira da Silva, pela presteza e carinho com todos os alunos.

Ao professor M.Sc. Thompson Fernandes Mariz, pelo apoio e incentivo, para que realizasse mais esta obra.

Ao amigo Francismar José de Souza, que me despertou para o mundo da Química.

A todos os meus professores, desde a primeira numa escola particular na minha cidade natal Sra. Guiomar, até o último Dr. Michel François Fossy, no curso de mestrado, pela dedicação, esforço, transmissão de conhecimentos e luta nesta profissão, que mesmo sendo árdua, é gratificante; na oportunidade cito alguns deles: Paulo Cauby, Edna e Beta Torrês, Darci, Isabel, Vânia, enfim todos.

Aos professores e funcionários do DEQ

Ao amigo e colega Livio José da Silva, pelo desenho das figuras constantes neste trabalho.

A professora Socorro Brasileiro, pela correção e sugestões na revisão deste texto.

A todos os meus parentes, amigos, conterrâneos que sempre me incentivaram, orientaram e sempre acreditaram e acreditam em mim.

RESUMO

A variação de atividade de desidrogenação do isopropanol com pré-tratamento em O_2 e H_2 do catalisador redox Cr_2O_3/MnO_2 é estudada num reator tubular de fluxo contínuo, tipo "U", isotérmico e a pressão atmosférica. Foram preparadas as seguintes amostras em percentagem mássica em Cr_2O_3 : 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 100,0, pelo método de evaporação da solução de nitrato de cromo (III) sobre óxido de manganês. Estas foram calcinadas a temperatura de 400, 450 e 700 °C, por um período de 5 horas. As atividades foram medidas em termo de conversão percentual do isopropanol, pela evolução do gás hidrogênio. Foram observados os seguintes resultados: (a) O catalisador 5% Cr_2O_3/MnO_2 apresentou a maior atividade (conversão) dentre os catalisadores preparados, e este foi o escolhido para estudar os demais fatores; (b) O catalisador 5% Cr_2O_3/MnO_2 , quando pré-tratado com O_2 , foi mais ativo e estável que o pré-tratado com H_2 , num período de 10 horas de uso contínuo; (c) O efeito de difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% Cr_2O_3/MnO_2 é desprezível até um fator tempo de residência de $1,0g_{cat}.h.mol^{-1}$; (d) A atividade catalítica do catalisador 5% Cr_2O_3/MnO_2 diminuiu com o aumento do tempo de redução e atingiu um valor constante, nas temperaturas de reação de 300, 330 e 360 °C; (e) Com o aumento da temperatura de reação de 300 a 360 °C, houve acréscimo na atividade (conversão) dos catalisadores 5% Cr_2O_3/MnO_2 , Cr_2O_3 e MnO_2 ; (f) A energia de ativação aparente média do catalisador 5% Cr_2O_3/MnO_2 , pré-tratado com O_2 e H_2 , foi de 20,70 Kcal/mol; (g) A atividade do catalisador 5% Cr_2O_3/MnO_2 , diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação na faixa de 400 a 700 °C.

ABSTRACT

The variation of isopropanol dehydrogenation activity of redox $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst pretreated with O_2 and H_2 has been studied using a "U" type, isothermic, continuous tubular reactor at atmospheric pressure. The following samples having their mass percent composition of Cr_2O_3 as 0; 2.5; 5.0; 10.0; 20.0 and 100 were prepared by the method of solution evaporation of Chromium (III) nitrate with manganese oxide. These precursors were calcined for 5 hours at 400, 450 and 700 °C. The activities were measured in terms of percent conversion of isopropanol by hydrogen gas evolution. The following results have been observed: (a) the 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst showed highest activity (conversion) among the prepared catalysts and was selected to study the effect of other factors; (b) the 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst showed higher and stable activity when pretreated by H_2 for a period of 10 hours of continuous use; (c) the effect of external diffusion of the reagent over 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst was negligible upto a residence time of $1.0\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; (d) the catalytic activity of 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst decreased with the increase of time of reduction and reached a constant value at reaction temperatures 300, 330 and 360 °C; (e) with increase in reaction temperature from 300 to 360 °C, the activity of the catalysts 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, Cr_2O_3 and MnO_2 got increased; (f) the average apparent energy of activation of 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst pretreated with O_2 and H_2 is found to be 20.70 Kcal/mol; (g) the activity of 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ catalyst decreased with the increase in calcination temperature of the catalysts in the range of 400 to 700 °C.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Fatores que influenciam as propriedades catalíticas dos óxidos metálicos	4
2.2 - Desidrogenação dos álcoois sobre óxidos metálicos de transição	6
2.3 - Mecanismos de desidrogenação dos álcoois sobre óxidos metálicos ..	10
2.4 - Efeito de ativação dos óxidos metálicos em H ₂ , O ₂ e N ₂	13
2.5 - Efeito da temperatura de calcinação	14
3 - SISTEMA EXPERIMENTAL E METODOLOGIA	17
3.1 - Sistema Experimental	17
3.1.1 - Balança analítica	17
3.1.2 - Bomba dosadora peristáltica	17
3.1.3 - Forno elétrico	18
3.1.4 - Reator	18
3.1.5 - Compressor	19
3.1.6 - Condensador	19
3.1.7 - Medidor de temperatura	19
3.1.8 - Cromatógrafo a gás	19
3.2 - Metodologia	20
3.2.1 - Preparação dos catalisadores	20
3.2.2 - Ensaio catalítico	21
3.2.2.1 - Efeito de composição	22
3.2.2.2 - Estabilidade (O ₂)	23
3.2.2.3 - Efeito de difusão externa	23
3.2.2.4 - Estabilidade (H ₂)	24
3.2.2.5 - Efeito do tempo de redução com H ₂	24
3.2.2.6 - Efeito da temperatura de reação	25
3.2.2.7 - Efeito de calcinação	26

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 - Efeito da composição do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ em termos da % de Cr_2O_3	27
4.2 - Efeito do tempo de uso dos catalisadores Cr_2O_3 , MnO_2 e 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/$ MnO_2 , pré-tratados com O_2 sobre suas atividades	28
4.3 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	29
4.4 - Efeito do tempo de uso do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-trata- do com H_2 , sobre a atividade	30
4.5 - Efeito do tempo de redução do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ sobre a atividade	31
4.6 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade para os catalisado- res 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/ \text{MnO}_2$, Cr_2O_3 e MnO_2 , pré-tratados com O_2	31
4.7 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/$ MnO_2	33
5 - CONCLUSÕES	34
6 - SUGESTÕES	36
TABELAS	37
FIGURAS	48
APÊNDICE	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE SÍMBOLOS

- Ac : Acetona
c : Percentagem em massa de Cr_2O_3 (%)
Ea : Energia de ativação (Kcal/mol)
F : Fluxo volumétrico de isopropanol (ml/h)
FH : Fluxo volumétrico de hidrogênio (ml/min)
Fm : Fluxo molar de isopropanol (moles/s)
FN : Fluxo volumétrico de nitrogênio (ml/min)
IP : Isopropanol
n : Moles de H_2 produzidos num tempo determinado em segundos (s)
P : Pressão de operação de H_2 ou N_2 (bar)
t : Tempo de evolução do gás H_2 (s)
t' : Tempo de reação (h)
tH : Tempo de redução com H_2 (h)
tO : Tempo de ativação com O_2 (h)
T : Temperatura de reação ($^{\circ}\text{C}$)
T' : Temperatura absoluta (K)
Tc : Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)
TH : Temperatura de redução com H_2 ($^{\circ}\text{C}$)
TO : Temperatura de ativação com O_2 ($^{\circ}\text{C}$)
v : Velocidade de reação ($\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
v' : Velocidade de reação ($\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
V : Volume de H_2 num tempo(s) (ml)
W : Massa de catalisador (g)
W/F : Fator tempo de residência ou de contato (g.h/mol)
X : Conversão percentual do isopropanol (%)

LISTA DE TABELAS

- TABELA 01 - Lista de equipamentos e acessórios do sistema experimental.
- TABELA 02 - Efeito da composição sobre a atividade (conversão e velocidade) do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .
- TABELA 03 - Efeito do tempo de uso dos catalisadores Cr_2O_3 , MnO_2 e 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .
- TABELA 04 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .
- TABELA 05 - Efeito do tempo de uso do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com H_2 .
- TABELA 06 - Comparação do tempo de uso do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 e H_2 , a temperatura ($T_{\text{H}} = T_{\text{O}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$) e tempo ($t_{\text{H}} = t_{\text{O}} = 1\text{ h}$).
- TABELA 07 - Efeito do tempo de redução do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, sobre a atividade, pré-tratado com H_2 .
- TABELA 08 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade (conversão) para os catalisadores 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, MnO_2 e Cr_2O_3 , pré-tratado com O_2 .
- TABELA 09 - Velocidade de desidrogenação do isopropanol em função da temperatura para cálculo da energia de ativação do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 e H_2 , na temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 1 hora.
- TABELA 10 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 01 - Sistema experimental.
- FIGURA 02 - Reator de leito fixo com fluxo contínuo tipo "U".
- FIGURA 03 - Condensador.
- FIGURA 04 - Cromatograma padrão das substâncias Acetona(Ac) e Isopropanol(IP).
- FIGURA 05 - Efeito da composição sobre a atividade (conversão) do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$.
- FIGURA 06 - Efeito da composição sobre a atividade (velocidade) do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$.
- FIGURA 07 - Cromatogramas das amostras dos produtos condensáveis na reação de desidrogenação do isopropanol, para o efeito de composição.
- FIGURA 08 - Efeito do tempo de uso dos catalisadores Cr_2O_3 , MnO_2 e 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 , sobre suas atividades.
- FIGURA 09 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$.
- FIGURA 10 - Efeito do tempo de uso do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com H_2 , sobre a atividade.
- FIGURA 11 - Comparação do efeito do tempo de uso do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 e H_2 .
- FIGURA 12 - Efeito do tempo de redução do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, sobre a atividade.

FIGURA 13 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade (conversão) para os catalisadores 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, MnO_2 e Cr_2O_3 , pré-tratados com O_2 .

FIGURA 14 - Cromatogramas dos produtos condensáveis obtidos com o catalisador Cr_2O_3 .

FIGURA 15 - Cromatogramas dos produtos condensáveis obtidos com o catalisador MnO_2 , em função da temperatura de reação.

FIGURA 16 - Cromatogramas dos produtos condensáveis obtidos com o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, em função da temperatura de reação.

FIGURA 17 - Curva de Arrhenius do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 e H_2 .

FIGURA 18 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$.

1 - INTRODUÇÃO

Os processos catalíticos heterogêneos nos últimos anos, tiveram um papel importante na economia mundial. O emprego desses processos, possibilitando caminhos cinéticos mais vantajosos que os térmicos, permitiu que as operações industriais se tornassem mais rápidas, seletivas e econômicas.

É fundamental que as indústrias químicas desenvolvam o estudo dos catalisadores, do seu mecanismo de ação, da cinética das reações catalíticas e do projeto dos reatores.

A catálise é responsável por todos os processos petroquímicos e químicos da grande indústria, tais como: reformação catalítica, refinação do petróleo, polimerização do etileno, dealquilação de aromáticos, oxidação do amoníaco, produção do ácido sulfúrico, controle da poluição ambiental por emissão de gases nas indústrias e veículos automotivos. Neste último caso, podemos citar como exemplo a Autolatina, produtora dos veículos Volkswagen e Ford, que foi a primeira empresa do mundo a instalar, em toda linha de produção, catalisador à base de paládio, completamente isento de platina e a primeira a adotar catalisador à base de molibdênio, especialmente desenvolvido para veículos a álcool, em substituição ao ródio.

A grande maioria dos processos químicos são processos catalíticos. Pode-se afirmar que 80% dos produtos da indústria química envolvem um catalisador numa ou em outra fase da sua fabricação. Em FIGUEIREDO & RIBEIRO (1989) e em MUKHLYONOV et alli (1979), há uma tabela relativamente completa dos principais processos catalíticos.

Para o Brasil, a catálise se tornará cada vez mais importante, tanto para indústria do petróleo como para a do álcool e seus derivados. A FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores) é a primeira fábrica de catalisadores zeolíticos para craqueamento catalítico da América Latina, que vai fornecer à Petrobrás, tecnologia para produtos altamente adequados ao consumo nacional, com o objetivo de acabar com a

dependência externa. A Oxiteno, comercializa catalisador a base de cobre e sílica, utilizado em reações de desidrogenação de álcoois para outras indústrias.

Muitas são as variáveis envolvidas em uma reação catalítica. Entre elas podemos citar: temperatura, pressão, composição, espécie catalítica, tempo de contato, entre outras.

As propriedades catalíticas são influenciadas pelo método de preparação dos catalisadores sólidos. A calcinação e o pré-tratamento no ambiente diferente são as etapas, entre outras, que afetam definitivamente a estrutura e a natureza da superfície e então os sítios ativos de um catalisador heterogêneo.

Na desidrogenação de álcoois, nos últimos anos, muitos trabalhos tem sido publicados. RAVI & RAGHUNATHAN (1988), CIOLA (1981) deram muita ênfase aos aspectos cinéticos, DUNBAR & ARNOLD (1945), BAUMGARTNER (1985) destacaram o aspecto da preparação e das condições de trabalho dos catalisadores. Estes catalisadores, são geralmente óxidos metálicos como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , ZnO , MnO , etc ou uma combinação de óxidos como $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, ZnO/CuO que são facilmente reduzíveis ou os metais cobre, níquel, ferro, platina, paládio, etc. Vários outros óxidos metálicos, como alumina, favorecem a reação de desidratação, conforme PINES & MANASSEN (1966).

O grupo de catálise do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba, Campus II, vem desenvolvendo pesquisa desde 1982 na preparação de catalisadores e estudando a atividade, efeito de difusão, efeito de composição, efeito da temperatura de calcinação, etc, com os seguintes óxidos metálicos ZnO , CuO , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , como também com óxidos mistos. A reação escolhida para os testes de atividade catalítica dos catalisadores é a reação modelo de desidrogenação do isopropanol. Também, está sendo estudada a reação de oxidação do metanol a formaldeído, usando o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do pré-tratamento com O_2 e H_2 sobre a atividade do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, preparado pelo método de evaporação de solvente. Este método foi escolhido considerando o trabalho de BAUMGARTNER

(1985), que observou que o catalisador ZnO/CuO, apresentou o melhor comportamento frente a outros métodos de preparação, na desidrogenação do isopropanol.

Os ensaios catalíticos foram realizados num reator tubular tipo "U", contínuo, de leito fixo, isotérmico, à pressão atmosférica, e considerados os seguintes fatores:

- Influência da composição;
- Verificação do efeito de difusão externa do reagente;
- Efeito da temperatura de reação;
- Efeito do tempo de uso;
- Efeito do pré-tratamento em O₂ e H₂;
- Efeito da temperatura de calcinação.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Fatores que influenciam as propriedades catalíticas dos óxidos metálicos

As propriedades catalíticas são influenciadas por diversos fatores, tais como: preparação dos catalisadores, tempo de contato, pré-tratamento, temperatura de reação, entre outras, que afetam definitivamente a estrutura e a natureza da superfície e consequentemente os sítios ativos de um catalisador heterogêneo.

Existem diversos métodos de preparação de catalisadores, dentre eles: impregnação, precipitação, co-precipitação, mistura mecânica, adsorção em fase de vapor, adsorção em fase líquida. Conforme CIOLA (1981), estes dois últimos são casos especiais do método de impregnação. Esta preparação é geralmente trabalhosa, porque existe uma série de etapas, desde a escolha dos precursores até o tratamento térmico. Um dos fatores complicadores nesta preparação é que geralmente os sólidos são altamente dispersos, pois devem apresentar alta superfície exposta a ação catalítica.

A preparação dos catalisadores constitui-se numa ciência à parte, envolvendo fenômenos químicos que dependem de uma série de variáveis, desde a matéria-prima até a confecção final e o seu uso no reator catalítico. Muitos catalisadores tem função múltipla. Basicamente, o catalisador é constituído principalmente por três partes: fase ativa, promotor/inibidor e suporte. Por exemplo, para desidratação do etanol, a fase ativa é o Al_2O_3 ; para desidrogenação do ciclohexanol, a fase ativa é Cu ou Co, o promotor é K ou Fe e o suporte SiO_2 , conforme SCHMAL (1989).

BAUMGARTNER (1985) estudando a influência dos métodos de preparação do catalisador ZnO/CuO na desidrogenação do isopropanol, concluiu que o método de evaporação de solvente mostrou melhor comportamento frente aos outros métodos.

A influência dos precursores é marcante sobre as propriedades do catalisador. Na maior parte dos trabalhos de desidrogenação de álcoois, o óxido de cromo (Cr_2O_3) é o catalisador mais usado. Geralmente ele é obtido a partir do nitrato, acetato, cloreto e sulfato de cromo, que são seus precursores. As vezes este óxido é usado como suporte.

As vezes, os catalisadores são depositados sobre outros materiais, geralmente inertes (suportes) com a finalidade de dar maior resistência mecânica ou permitir uma distribuição homogênea. As principais características de um suporte, são:

- possível atividade catalítica do suporte;
- área superficial;
- porosidade;
- tamanho da partícula;
- estabilidade durante as condições da reação;
- resistência ao atrito, dureza e a compressão;
- etc.

Outras vezes, são adicionados aos catalisadores pequenas proporções de uma substância para promover a reação desejada, os promotores, que possuem baixa ou nenhuma atividade em si, mas acarreta melhor atividade, estabilidade ou seletividade. TAUSTER et alli (1981) em WACHS (1985) relatam que as propriedades catalíticas de metais ou óxidos metálicos, podem mudar dramaticamente quando um suporte é posto em interação.

Na oxidação do metanol, conforme STILES (1987), o óxido de manganês suportado sobre óxido de titânio e quando suportado sobre alumina, cério, zircônio e magnésio, leva a formação de produtos diferentes. No primeiro caso, o produto é o formaldeído, com rendimento de 80% e no segundo caso, com cério, os produtos são o dióxido de carbono e água, há baixas temperaturas.

Após as etapas de preparação, é importante a caracterização de um catalisador, a fim de entender porque ele fica estável ou porque ele desativa-se e tirar conclusões para melhorá-lo ou melhorar outros catalisadores parecidos. Inúmeras técnicas, podem ser efetuadas na caracterização de catalisadores. No MANUAL DE CATÁLISE (1984), são citados os principais métodos de caracterização de acordo com as especificações e as técnicas de análise de materiais catalíticos.

A temperatura de reação também afeta a atividade de um catalisador. A temperaturas mais elevadas, a atividade no início da reação é maior do que a baixas temperaturas, mas no decorrer do tempo, ocorre um decréscimo muito mais rápido a altas temperaturas do que a baixas. Então é importante saber qual o produto desejado e a temperatura ótima, para obter um máximo rendimento.

Com um tempo de contato menor, ocorre uma diminuição na conversão, mas um tempo de contato maior leva a altas conversões, existindo então a possibilidade de reações entre produtos e/ou de produtos com reagentes. Geralmente, quando a temperatura é mantida constante, há um tempo de contato máximo, para que não surja produtos secundários.

O efeito da temperatura de calcinação, que faz parte da etapa final na preparação de um catalisador e do efeito de pré-tratamento, serão discutidos mais adiante.

A atividade catalítica dos óxidos metálicos de transição, depende principalmente da oxidação do íon metálico e da estrutura do oxigênio ao redor deste íon metálico, conforme YURIEVA (1985).

2.2 - Desidrogenação dos álcoois sobre óxidos metálicos de transição

Os álcoois sofrem reações de desidratação, desidrogenação e condensação bimolecular sobre catalisadores óxidos metálicos. As reações de desidratação produzem alcenos e água, as de desidrogenação produzem aldeídos e cetonas, a partir de álcoois

primários e secundários, respectivamente e as de condensação, produzem éteres a partir de duas moléculas de álcool primário ou secundário.

Catalisadores ácidos promovem a formação de alcenos e éteres e os básicos, a formação de aldeídos e cetonas. O catalisador óxido de alumina é tipicamente ácido e muito usado para desidratação de álcoois em fase gasosa, conforme SAUNDERS (1973).

Os primeiros estudos de desidrogenação de álcoois foram efetuados por IPATIEFF (1901, 1935). Utilizando os álcoois metílicos, etílico, iso-butílico e iso-amílico, e o ferro como catalisador, a temperaturas de 560 e 700 °C, ele obteve os respectivos compostos carbonílicos, como também verificou que o zinco e suas ligas com cobre e óxido de cobre são bons catalisadores. SABATIER & SENDERENS (1903) sugeriram o cobre para esta desidrogenação.

Muitos catalisadores, em geral constituídos por óxidos facilmente reduzíveis ou seus metais, foram indicados, por exemplo: cobre, prata, cobalto e zinco, conforme relata HALE (1935).

CIOLA (1957) e EMMETT (1965) afirmam que os álcoois secundários são mais facilmente desidrogenados que os álcoois primários, fato conhecido experimentalmente, há bastante tempo.

A desidrogenação catalítica de álcoois depende da temperatura, espécie catalítica e sua pré-história, pressão e velocidade espacial. Combinando estes fatores pode-se alterar os produtos da reação. LANA et alli (1966) efetuaram a reação do n-propanol sobre o catalisador de crômia suportado sobre sílica-alumina, tendo obtido como produto a dietil-cetona.

CIOLA (1961), desidrogenando isopropanol sobre o catalisador de Church, obteve o máximo de rendimento em acetona a 240 °C e a uma velocidade espacial de 21,8 moles/Kg_{cat}.h. Abaixo desta velocidade a metil-isobutil-cetona foi identificada no produto. Já DANIEL (1968) desidrogenando o etanol a acetaldeído atingiu um máximo a 400 °C, com o catalisador crômia-alumina.

O metanol é, dos álcoois, o mais difícil de ser desidrogenado. Por isso usa-se catalisadores de baixa superfície, visando obter um menor número de produtos secundários, que pode ser decorrente do transporte de massa em poros longos de superfície ativa que o orientam para a oxidação total.

Na desidrogenação do ciclo-hexanol, CIOLA (1961) usando o catalisador de Cu, Cr e Co, chegou a 97% de conversão a 286 °C.

BEKAURI (1970), usando os catalisadores Fe₂O₃-CaO-ZnO conduziu a altos rendimentos da ciclo-hexanona a 190-220 °C.

MITSUBISHI (1964), com o catalisador Ni-Cu-Cr₂O₃-Na₂O a 400 °C, usando como substrato ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, forneceu rendimento de 89% em fenol.

BORUNOVA (1965), empregando um catalisador de ZnO (95%), Cr₂O₃ (3%), MgO (2%) e Na₂O (0,38%) na obtenção do propionaldeído, obteve rendimento de 66-67% na reação de desidrogenação de álcoois acíclicos.

FRIDMAN et alli (1988), na desidrogenação do ciclo-hexanol, estudando as propriedades catalíticas e estruturais do CuO/Cr₂O₃, verificaram que houve a formação da fase CuCrO₄, que é um precursor de maior atividade por sítio nesta reação.

A maior parte dos catalisadores industriais usados na síntese do metanol a partir de CO + H₂, a baixa pressão (2 a 100 atm), é constituída de Cu e ZnO, depositados em Cr₂O₃ ou Al₂O₃, conforme MENDES et alli (1991).

Na desidrogenação do etanol, CIOLA & MOURE (1983), usaram o catalisador Cu-Zn-Cr₂O₃ suportado sobre alumina ácida ou básica e verificou que a acidez superficial é um fator muito importante na atividade dos catalisadores. O catalisador ácido mostrou-se mais estável que o básico, sendo este o mais ativo. Isto foi confirmado pela energia de ativação do catalisador básico ser mais baixa que a do ácido e a área superficial ser maior que a área do ácido.

TRAÍNA (1983), relata que na desidrogenação do metanol para produção de formaldeído, eram usados dois processos: O primeiro com um catalisador de Ag metálico a temperaturas de 600-700 °C e o segundo com catalisadores de óxidos mistos

de Fe-Mo, a temperaturas médias de 250-350 °C. Obteve-se no segundo processo, uma conversão de 98-99%, contra os 80% no primeiro processo. As vantagens do processo a base de óxidos devem-se a:

- Menor consumo de energia, em virtude da crise energética;
- Duração do catalisador prolongada;
- Maior resistência ao envenenamento.

O óxido de magnésio (magnésia) apresenta atividade catalítica em reações de desidrogenação de álcoois alifáticos, conforme KRYLOV (1970) e RONCOLATTO et alli (1985). Eles verificaram que a magnésia apresenta baixa atividade para desidrogenação e uma atividade variável para desidratação, usando o etanol como reagente. Esta oscilação está possivelmente relacionada com a água de cristalização.

CARVALHO et alli (1987), na reação de conversão do etanol, observou que o catalisador CuO, somente desidrogenizava a etileno e éter enquanto o catalisador Al₂O₃ (alumina) desidratava. Mas com estes catalisadores suportados com Nb₂O₅ (óxido de nióbio), ocorriam os dois tipos de reação, além da condensação.

BUENO & BUENO (1991), observou que o Cu e ZnO são ativos na transformação do etanol em acetato de etila, na temperatura de reação entre 533 e 573 K. Este catalisador foi ativado com uma mistura H₂:N₂ (5:95% volume) na temperatura de 573 K. Esta atividade possivelmente está relacionada com a maior dispersão do Cu^o, o que provoca uma diferença de interação entre o Cu^o-ZnO e um aumento na interface Cu^o-ZnO.

BASTOS (1989) concluiu na reação de desidrogenação do isopropanol, usando o catalisador Cr₂O₃/ZnO que o óxido de cromo (Cr₂O₃), contribuiu mais para aumentar a área específica.

RICHTER & OHLMANN (1985), no sistema CrO₂/SiO₂ na conversão do isopropanol, mostrou que num certo intervalo de temperatura a energia de ativação é praticamente a mesma, mesmo a carga de cromo variando.

Segundo HUFFMAN & DODGE (1929), a máxima atividade para o sistema ZnO :Cr₂O₃ está numa proporção atômica de Cr:Zn de 20:80. Para MOLSTAD & DODGE (1935), os catalisadores mais ativos são os que contêm zinco em excesso e a maior atividade é obtida com 25% de Cr.

FROLICH et alli (1929), na decomposição do metanol, revelam que o catalisador ZnO/CuO de composição 70:30 apresenta os melhores resultados na temperatura de 220-250 °C.

2.3 - Mecanismos de desidrogenação dos álcoois sobre óxidos metálicos

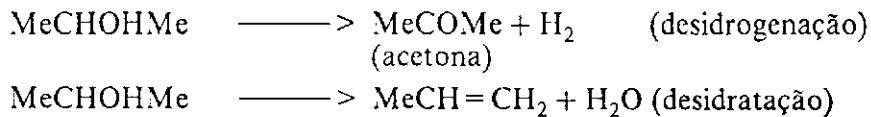
A reação sobre uma superfície catalítica envolve uma série de eventos, dos quais somente um é o passo mais lento e controla a velocidade da reação. LE PAGE et alli (1987), descrevem as etapas abaixo:

- a) transporte do reagente do seio do fluido até a superfície do catalisador;
- b) adsorção do reagente nos sítios ativos do catalisador;
- c) reação química entre as espécies adsorvidas nos sítios ativos;
- d) dessorção dos produtos dos sítios ativos do catalisador;
- e) transporte dos produtos de superfície do catalisador até o seio do fluido.

As etapas a) e e) são processos físicos de transferência de massa e as etapas b), c) e d) envolvem fenômenos químicos. Quando os catalisadores são porosos tem-se mais duas etapas; a de difusão do reagente através dos poros e a de dessorção dos produtos.

O mecanismo associado às reações, em geral dependem do catalisador empregado e a propriedade mais importante é o caráter químico do sítio ativo, que vai participar do mecanismo da reação e permitir ou não que uma reação desejada ocorra, conforme CARDOSO (1987).

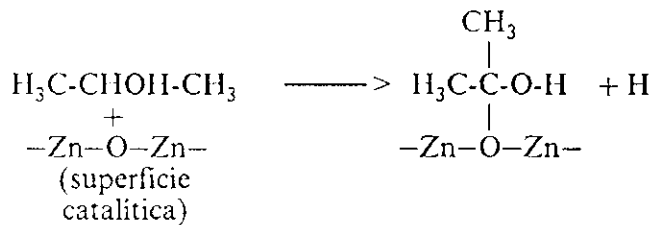
Na reação de decomposição do isopropanol, existe duas possibilidades para que ocorra a reação, que são:



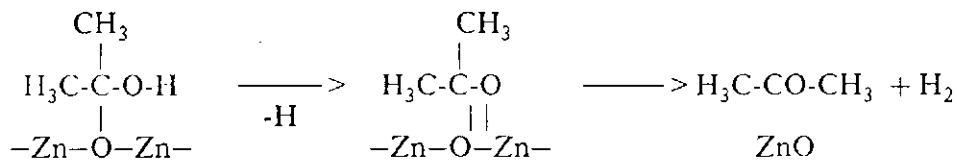
O caminho da reação vai depender do catalisador empregado.

Na desidrogenação do isopropanol sobre ZnO, KRYLOV (1970), sugeriu o mecanismo:

a) Adsorção do isopropanol em oxigênio.

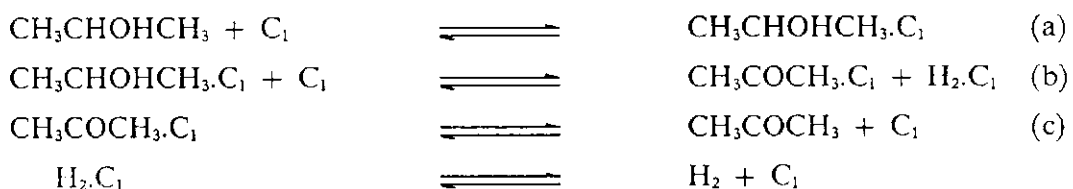


b) Dessorção dos produtos da reação.



no qual a energia necessária para a dessorção da acetona é maior que a da dessorção de hidrogênio.

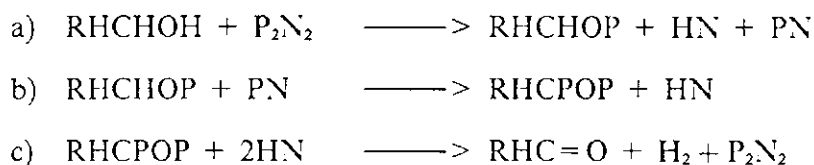
GARCIA DE LA BANDA et alli (1966) propuseram um mecanismo para o isopropanol sobre Cr_2O_3 , no qual o álcool é adsorvido sobre dois sítios ativos do catalisador e o passo determinante é o rompimento da ligação C-H, de acordo, portanto com o mecanismo proposto por BALANDIN (1958).



onde C_1 são centros ativos e (b) a etapa determinante.

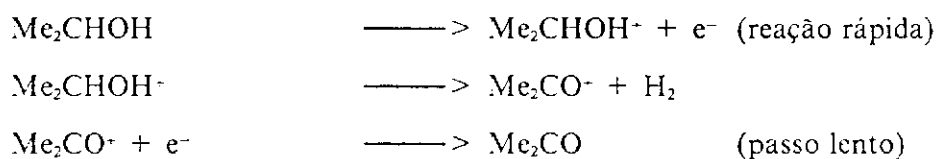
BALANDIN (1958) sugeriu um mecanismo onde haja uma interação de quatro átomos do catalisador com uma molécula de álcool. Para um álcool genérico e um

catalisador, no qual P e N representam átomos de diferentes atividades (eletrodeficientes P e eletrodoadores N), temos:



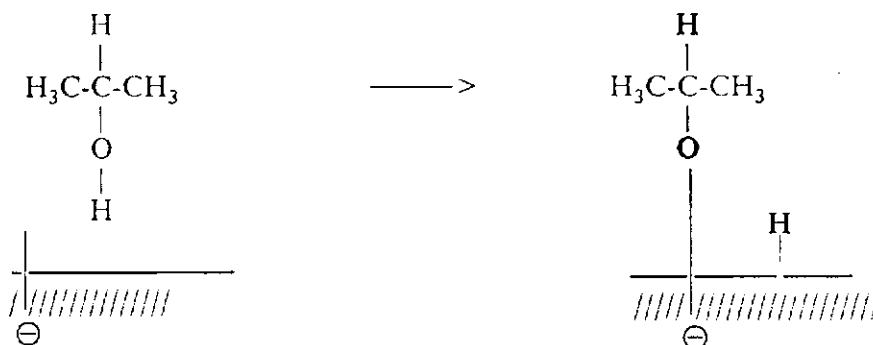
A etapa que envolve maior barreira é a quebra da ligação C-H. Existe uma diferença entre as forças de adsorção envolvidas com os centros P e N.

ZNABROVA (1960), mostra um mecanismo análogo ao de KRYLOV (1970), onde:



RAMASWANY (1971), desidrogenando isopropanol sobre ZnO, concluiu que a dessorção da acetona é predominante.

VOLKENSTEIN em PANCHENKOV (1976), propôs o seguinte mecanismo:



a) Reações entre a molécula do isopropanol com a valência livre da superfície do catalisador e a da formação do radical adsorvido $(\text{CH}_3)_2\text{HCO}$ e o átomo de hidrogênio da hidroxila.



b) O hidrogênio do carbono secundário combina-se com o hidrogênio já liberado formando H_2 e o radical remanescente sofre dessorção e forma a molécula da acetona.

2.4 - Efeito de ativação dos óxidos metálicos em H_2 , O_2 e N_2

Para a compreensão do mecanismo de transformação dos álcoois sobre os óxidos metálicos, encontra-se poucos trabalhos sobre os efeitos de pré-tratamento dos catalisadores na atividade e seletividade.

A atividade de um catalisador industrial, diminui ao longo de sua operação, e um dos mecanismos mais frequentes de refinaria e petroquímica é a deposição de coque sobre o catalisador, bloqueando a superfície ativa e obstruindo os poros. Este mecanismo é responsável pela formação de incrustações sobre as tubulações, reatores e demais equipamentos, criando resistência a transferência de calor e ao escoamento dos fluidos. Segundo HUGHES (1984) a principal causa da desativação dos catalisadores sólidos é a formação do coque, que produz mudanças de seletividade.

Os processos de ativação de catalisador em escala industrial são, em geral, muito complexas, conduzidas sob condições que variam muito irregularmente, visando assegurar o controle de temperatura. Devido as dificuldades em se reproduzir estes processos, em escala de laboratório, poucas pesquisas tem sido desenvolvidas nesta área.

MENON (1990), relata que geralmente a regeneração do catalisador é conseguida sob atmosfera oxidante.

SAKAMOTO et alli (1985) operando com o sistema cobre/cromo e estudando a influência do cobre neste sistema, calcinado a $320\text{ }^\circ\text{C}$, reduzido com H_2 puro e com uma mistura de H_2/N_2 nas temperaturas de 150 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, observou que com o aumento da temperatura de redução, o catalisador com maior teor de cobre tem uma área superficial maior que o de menor teor de cobre, quando pré-tratado com H_2 e H_2/N_2 . Este efeito está relacionado com o grau de redução dos óxidos. IIMURA et alli (1983) observaram

que a 300 °C, há formação de Cr_2O_3 e Cu^0 , evidenciando que o cobre foi reduzido de Cu^{+2} para Cu^+ e Cu^0 .

DAVIS (1978), com o óxido de índio, verificou que este catalisador, pré-tratado com O_2 a 250 °C, na conversão do 2-octanol, é mais ativo na desidrogenação que o pré-tratado com H_2 . Estes resultados indicam que a seletividade catalítica depende do pré-tratamento e do grau de redução.

DAVIS & GANESAN (1979), com o catalisador ZrO_2 (óxido de zircônio) estudaram a influência de seu pré-tratamento em O_2 e H_2 sobre sua seletividade para a desidratação e desidrogenação do 2-octanol. Foi observado que o catalisador pré-tratado em H_2 tornou-se seletivo para a reação de desidratação, enquanto o pré-tratado em O_2 o fez não seletivo e ocorreram as duas reações de desidratação e desidrogenação na mesma extensão.

BALÁZ (1988) observou no estudo de decomposição catalítica do isopropanol sobre o catalisador de sulfeto de cobre e ferro, que, com o aumento da temperatura de ativação com o argônio, ocorreu também um aumento na atividade em termos de conversão.

DAVIS & VENUTO (1969), verificou que a alumina quando pré-tratada com H_2 é principalmente um catalisador de desidratação, mas quando pré-tratada com O_2 , tanto favorece a reação de desidratação como a desidrogenação. A maior seletividade em desidratação da alumina é decorrente de uma maior exposição do íon metálico quando pré-tratado com hidrogênio.

2.5 - Efeito da temperatura de calcinação

Geralmente a atividade dos catalisadores diminui com o aumento da temperatura de calcinação, e este efeito pode estar relacionado com a diminuição da área específica.

Os catalisadores mássicos e suportados, sofrem tratamento térmicos diversos, visando principalmente, conforme SCHMAL (1989):

- decompor o precursor seco na forma oxidada;
- estabilizar o precursor na forma de óxido ou de metal;
- influenciar as propriedades texturais como poros e área e as propriedades de dispersão;
- promover sítios ativos através da transformação química e de reações superficiais;
- definir estruturas estáveis e influenciar na formação da estrutura;
- estabelecer a resistência mecânica.

GONZALEZ et alli (1991), no trabalho de desidrogenação do ciclohexano, estudando a influência da temperatura de calcinação ao ar do catalisador Ir/Nb₂O₅, nas temperaturas de 500 a 700 °C, por 12 horas, observaram um decréscimo pronunciado da atividade catalítica. Esta queda pode ser decorrente do aumento de interação metal-suporte ou sinterização.

MARTINS et alli (1981), observaram que na reação de desidratação do etanol a eteno, o aumento na temperatura de calcinação de 350 a 700 °C, causa um decréscimo na conversão do etanol de 99,89 a 71,74% e na área específica de 459 a 185 m²/g, com o catalisador de alumina. Perceberam que na temperatura de calcinação de 350 °C, a seletividade para o eteno foi maior. Também observou que o teor de sódio presente no precursor deve ser baixo, para evitar o envenenamento. Os testes foram efetuados com uma massa de 0,25 g de catalisador e a temperatura de reação de 350 °C.

SAKAMOTO et alli (1985), estudaram a influência do cobre no catalisador cobre/cromo e verificaram que, com o aumento da temperatura de calcinação de 320 a 750 °C, há uma diminuição da área superficial, e que o catalisador contendo maior teor de cobre tem uma área superficial maior do que o de menor teor de cobre, calcinados a 320 °C. Isto deve-se ao fato de haver uma melhor dispersão do cobre no catalisador e esta diminuição pode ser decorrente da mudança da estrutura cristalina.

PEREIRA & COIFMAN (1987), na reação de oxidação do etanol, observaram que o aumento da temperatura de calcinação do catalisador a base de ferro e molibdênio de 420 a 540 °C, causava sensível diminuição na atividade e na área específica,

comprometendo o rendimento do catalisador e a formação do acetaldeído. Segundo LE PAGE et alli (1978) a diminuição da superfície específica está relacionada à recristalização com o molibdato férrico, que é um dos precursores. A relação entre a atividade específica e a temperatura de calcinação, foi verificada por PERNICONE et alli (1968) na reação de formação do formaldeído a partir do metanol.

3 - SISTEMA EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Este capítulo tem como objetivo apresentar o sistema experimental utilizado neste trabalho, e também a metodologia utilizada na preparação dos catalisadores e dos ensaios catalíticos para obtenção dos dados experimentais. Para uma melhor compreensão, foi dividido em duas partes: A do sistema experimental e a da metodologia da preparação dos catalisadores e dos ensaios catalíticos.

3.1 - Sistema experimental

Para obtenção dos dados experimentais, utilizamos um sistema em escala de laboratório, conforme figura 01 e tabela 01, que lista os equipamentos e acessórios deste sistema. Alguns deles estão discriminados abaixo:

3.1.1 - Balança analítica

Esta balança, marca MARTE, modelo A-202, registra a quantidade em massa(g) do fluido reagente (Isopropanol) contido num balão de vidro de 50 ml, que alimenta o reator num determinado tempo.

3.1.2 - Bomba dosadora peristáltica

Tem a finalidade de regular o fluxo necessário de isopropanol para alimentar o reator através de um sistema de rotação. A marca desta bomba é MILAN, modelo 202.

3.1.3 - Forno elétrico

Este forno de formato cilíndrico, com 23,5 cm de altura e 25,0 cm de diâmetro, com um poço coaxial no centro de 9,5 cm de diâmetro é revestido com material cerâmico. A resistência elétrica para aquecimento é alimentado por uma fonte de voltagem estabilizada. Um controlador de temperatura com ação proporcional derivativo (PD), marca COEL (NiCr-Ni), permite o controle do aquecimento. Junto a parede interna do forno, existe um termopar tipo K (Chromel-Alumel), para medição da temperatura do mesmo, através da leitura num milivoltímetro marca ENGRO.

3.1.4 - Reator

O reator é do tipo "U" de vidro, conforme figura 02, tubular, de fluxo contínuo, com 54,0 cm de comprimento e um bulbo fixo para deposição do catalisador, altura de 22 cm e opera a pressão atmosférica. É colocado verticalmente no centro do poço coaxial do forno elétrico. A medição de temperatura do catalisador é feita através de um termopar tipo K (Chromel-Alumel) colocado junto á parede externa do reator a altura do leito catalítico. O sistema de preparação do leito catalítico é constituído de uma camada de lâ-de-vidro, para deposição da massa catalítica, a fim de evitar a sua dispersão e algumas esferas de vidro para diminuir ou eliminar os gradientes de temperatura ao longo do reator. Antes dos vapores do fluido reagente (Isopropanol) entrarem em contato com o catalisador, há um pré-tratamento com O_2 ou H_2 . Antes e depois de cada ensaio, o fluxo de isopropanol é verificado para confirmação com o estabelecido para o ensaio.

3.1.5 - Compressor

Um pequeno compressor com um fluxo de 4,0 ml/min de ar, é usado nos ensaios para o pré-tratamento do catalisador com O₂ antes do isopropanol por um período de 1 hora e temperatura de 250 °C.

3.1.6 - Condensador

O condensador é de vidro de forma espiral, conforme figura 03, onde os produtos condensáveis e o álcool não reagido são coletados e recolhidos em frasquinhos fechados e identificados, guardados num freezer para análise posterior via cromatografia gasosa. O gás hidrogênio é liberado na saída em direção a um bolhômetro, para determinação da sua vazão volumétrica, necessária ao cálculo da conversão, pela equação descrita no apêndice I. Este condensador é colocado dentro de um becker de 500 ml e ao seu redor um banho de gelo a 0°C e um termômetro para controle desta temperatura.

3.1.7 - Medidor de temperatura

A voltagem produzida pelos termopares do tipo K (Chromel-Alumel) colocados no forno e no leito catalítico é registrada num milivoltímetro marca ENGRO. Para uma maior precisão da temperatura de trabalho, utiliza-se como referência, um termopar colocado num banho de gelo, a 0 °C.

3.1.8 - Cromatógrafo a gás

Para analisar os produtos condensáveis, acetona e isopropanol não reagido, foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo 35370 da Instrumentos Científicos CG Ltda.

Com o auxílio de uma micro-seringa de 10 micro litros, o volume da amostra coletada no condensador era injetado neste instrumento através do vaporizador, passando pela coluna e em seguida pelo detector de condutividade térmica. O registrador CG Ltda, modelo N-017-4 da Instrumentos Científicos, mostrava os cromatogramas. A figura 04 mostra os cromatogramas padrões da acetona e do isopropanol.

Dispõe-se também, além destes, de cilindros de N₂ e H₂, fornecidos pela White-Martins, utilizados tanto no cromatógrafo como nos ensaios catalíticos para estudo do efeito do pré-tratamento.

3.2 - Metodologia

Os reagentes químicos utilizados em todo o procedimento experimental foram os discriminados abaixo e as técnicas adotadas foram as usuais em laboratório.

- Nitrato de cromo (III) nono-hidratado [Cr(NO₃)₃.9H₂O] Marca: MERCK, pureza 98% (mínima) - PA.
- Óxido de manganês (MnO₂)
Marca: MEDICAL.
- Álcool isopropílico(Isopropanol) (CH₃CHOHCH₃) Marca: REAGEN, pureza 98% - PA.
- Acetona(Propanona) (CH₃COCH₃) MARCA: MERCK, pureza 99,5% - PA.
- Água destilada.

3.2.1 - Preparação dos catalisadores

Na preparação dos catalisadores, foram obedecidas as seguintes etapas:

- a) Preparação da solução do sal de nitrato de cromo (III) nono-hidratado e adição do óxido de manganês.
- b) Evaporação do solvente.

- c) Secagem.
- d) Moagem e trituração.
- e) Calcinação cerâmica.

Inicialmente, planejamos, para o binário $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, os catalisadores nas seguintes proporções em percentagem mássica 0:100; 2,5:97,5; 5,0:95,0; 10,0:90,0; 20,0:80,0 e 100,0:0. Após esta etapa, efetuamos os cálculos estequiométricos para pesagem com base em 15 g de catalisador. Todas as soluções foram preparadas a 1%.

Depois de preparada a suspensão e colocada num becker devidamente registrado, levamos esta a uma chapa aquecedora para evaporação do solvente. Como precursores utilizamos o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o MnO_2 . A temperatura da chapa ficava em torno de 70 °C, e com auxílio de um bastão de vidro, agitava-se a solução para uma completa homogeneização. Inicialmente, percebia-se uma massa pastosa escura devido a presença do manganês e finalmente quando ficava completamente seca, o material era levado para uma estufa para secagem a temperatura de aproximadamente 110 °C por um período de 24 horas. Depois trituramos e peneiramos com uma granulometria de 200 mesh Tyler, numa peneira marca Bertel, sendo posteriormente calcinado numa mufla à 400, 450 e 700 °C, aumentando 100 °C a cada 30 minutos. Quando atingia-se a temperatura desejada, a amostra permanecia durante 5 horas nesta temperatura. Após esta etapa, a amostra era colocada num dessecador. Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico dos precursores. Novamente, o catalisador era peneirado a 270 mesh Tyler e pesado. Uma nova calcinação a 450 ° por 1 hora era efetuada seguida de outra pesagem para comparação em relação a massa determinada anteriormente. Não havendo muita discrepância, a amostra era guardada em tubos de vidro, devidamente selados para evitar umidade e registrado até sua utilização nos ensaios catalíticos.

3.2.2 - Ensaios catalíticos

Nesta etapa, definimos os seguintes fatores para estudar o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$.

- a) Efeito de composição
- b) Estabilidade
- c) Efeito de difusão externa
- d) Efeito do pré-tratamento com O₂ e H₂
- e) Efeito da temperatura de reação
- f) Efeito da temperatura de calcinação.

Os testes de desidrogenação do isopropanol foram realizados num reator tubular de vidro de leito fixo em fluxo contínuo, a pressão atmosférica. O catalisador Cr₂O₃/MnO₂ foi pré-tratado com H₂ ou O₂ a uma temperatura e tempo pré-determinado. Antes do pré-tratamento com H₂, foi feito um "by-pass" do reator com um fluxo de N₂, a uma temperatura e tempo pré-determinado.

Após estas etapas, a corrente de isopropanol foi passada através do leito catalítico.

As medidas foram realizadas num período de 1 hora, tempo suficiente para estabilização do sistema e a cada 5 minutos os dados eram coletados.

3.2.2.1 - Efeito de composição

As amostras, preparadas nas seguintes proporções em percentagens mássicas 0:100; 2,5:97,5; 5,0:95,0; 10,0:90,0; 20,0:80,0 e 100:0, foram estudadas para este efeito. As condições experimentais foram:

Massa do catalisador - 0,2 g

Fluxo de alimentação de Isopropanol - 20 ml/h

Temperatura de reação - 330 °C

Temperatura de calcinação - 450 °C

Tempo de pré-tratamento com O₂ - 1 hora

Temperatura de pré-tratamento com O₂ - 250 °C.

3.2.2.2 - Estabilidade (O₂)

Os catalisadores Cr₂O₃/MnO₂ nas proporções mássicas de 0:100 ; 5,0:95,0 e 100:0, foram os selecionados para estudar a estabilidade nas seguintes condições:

Massa do catalisador - 0,2 g

Fluxo de alimentação do Isopropanol - 20 ml/h

Temperatura de reação - 360 °C

Temperatura de calcinação - 450 °C

Tempo de pré-tratamento com O₂ - 1 hora

Temperatura de pré-tratamento com O₂ - 250 °C

3.2.2.3 - Efeito de difusão externa

Com o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂ em massa foi verificado o efeito de difusão externa, pela variação da massa do catalisador e o fluxo de alimentação. Este método foi sugerido por CORRIGAN (1955) e CIOLA (1985), com o objetivo de detectar a região onde ocorre este efeito. As condições foram as seguintes:

Massa do catalisador - 0,2 e 0,4 g

Temperatura de reação - 330 °C

Temperatura de calcinação - 450 °C

Tempo de pré-tratamento com O₂ - 1 hora

Temperatura de pré-tratamento com O₂ - 250 °C.

etapa, abria-se novamente a válvula de N_2 nas mesmas condições citadas acima para este gás. Só após estas etapas, é que eram efetuados os ensaios catalíticos com a passagem da corrente de isopropanol, nas seguintes condições:

Massa de catalisador - 0,2 g

Fluxo de alimentação de isopropanol - 20 ml/h

Temperatura de reação - 300 , 330 e 360 °C

Temperatura de calcinação - 450 °C

Temperatura de pré-tratamento com H_2 - 250 °C.

3.2.2.6 - Efeito da temperatura de reação

Com o objetivo de encontrar dados termodinâmicos, para encontrar a energia de ativação, é necessário plotar um gráfico da velocidade em função do inverso da temperatura de reação absoluta pela equação de Arrhenius. Esta velocidade foi obtida pela equação do Apêndice I, com os dados de conversão também obtidos por outra equação constante no mesmo apêndice. O catalisador Cr_2O_3/MnO_2 nas proporções mássicas de 0:100; 5,0:95,0 e 100:0, foram escolhidos para este teste e as condições foram as seguintes:

Massa do catalisador - 0,2 g

Fluxo de alimentação do Isopropanol - 20 ml/h

Temperaturas de reação - 300, 330 e 360 °C

Temperatura de calcinação - 450 °C

Tempo de pré-tratamento com O_2 ou H_2 - 1 hora

Temperatura de pré-tratamento com O_2 e H_2 - 250 °C.

Nos ensaios efetuados com O_2 , foram efetuados testes de cromatografia gasosa, nas seguintes condições:

Gás de arraste - N_2 (Nitrogênio)

Fluxo do gás de arraste - 30 ml/min

Coluna - 10% CARBOWAX 20 M

Suporte - Chr.w

Diâmetro da coluna - 1/8"

Comprimento da coluna - 1,8 m

Temperatura da coluna - 95 °C

Temperatura do vaporizador - 85 °C

Temperatura do detector de condutividade térmica - 90°C

Volume da amostra injetada - 0,5 a 4,0 micro litro

Atenuação - 10

Velocidade do papel - 12 mm/min

3.2.2.7 - Efeito de calcinação

Este estudo teve a finalidade de verificar o comportamento do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, em massa, com relação a atividade e estes testes foram efetuados nas seguintes condições:

Massa do catalisador - 0,2 g

Fluxo de alimentação do Isopropanol - 20 ml/h

Temperatura de reação - 330 °C

Temperatura de calcinação - 400, 450 e 700 °C

Tempo de pré-tratamento com O₂ - 1 hora

Temperatura de pré-tratamento com O₂ - 250 °C.

3.2.2.4 - Estabilidade (H₂)

Assim como para o catalisador 5% Cr₂O₃/ MnO₂ em massa pré-tratado com O₂, foi efetuado o estudo de estabilidade deste catalisador pré-tratado com H₂, nas condições abaixo:

Massa do catalisador - 0,2 g

Fluxo de alimentação do Isopropanol - 20 ml/h

Temperatura de reação - 360 °C

Temperatura de calcinação - 450 °C

Fluxo de N₂ - 30 ml/min

Tempo de pré-tratamento com N₂ - 30 minutos

Fluxo de H₂ - 20 ml/min

Tempo de pré-tratamento com H₂ - 1 e 20 h

Temperatura de pré-tratamento com H₂ - 250 e 360 °C

Pressão de pré-tratamento com N₂ e H₂ - 1,4 bar.

Após estes testes, foi feita uma comparação da atividade deste catalisador pré-tratado com O₂ e H₂, à temperatura de redução de 250 °C num período de 1 hora.

3.2.2.5 - Efeito do tempo de redução com H₂

Como este é o objetivo mais importante deste trabalho, primeiramente, o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, foi submetido a diferentes tempos de pré-tratamento com H₂, sendo 1, 5, 10 e 20 horas e tomando o ensaio com O₂ como 0(zero) hora. Antes de cada ensaio havia uma passagem de N₂ por um período de 30 minutos à pressão de 1,4 bar e fluxo de 30 ml/min, com a finalidade de retirar todo o ar contido no reator. Após esta etapa, a válvula de N₂ era fechada e então abria-se a válvula de H₂, pelo tempo pré-determinado, com um fluxo de 20 ml/min e pressão de 1,4 bar. Terminado esta

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos nos testes catalíticos da reação de desidrogenação do isopropanol sobre o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, e a medida da atividade catalítica em termos de conversão percentual do isopropanol, calculada com base na evolução do gás hidrogênio, descrito no apêndice I.

4.1 - Efeito da composição do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ em termos da % de Cr_2O_3

Os dados obtidos neste ensaio estão representados na figura 05 em termos da conversão percentual do isopropanol e na figura 06 em função da velocidade (mol/h) por grama de catalisador (g_{cat}) e por grama de cromo (g_{Cr}) e estão listados na tabela 02. As condições de operação são as descritas no item 3.2.2.1.

O catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ de composição mássica percentual 5,0:95,0, foi o que apresentou a maior atividade catalítica em termos de conversão, dentre os catalisadores preparados pelo método de evaporação de solvente, conforme figura 05.

O objetivo deste efeito, foi o de escolher o catalisador que apresentasse a maior atividade em termos de conversão percentual do isopropanol e então estudar os demais fatores.

Com relação a figura 06, em termos da velocidade por grama de cromo (g_{Cr}), observa-se um decréscimo acentuado a medida que aumenta o teor em massa de Cr_2O_3 desde 3,59 para o catalisador com 2,5% de Cr_2O_3 até $0,09 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}_{Cr}^{-1}$, para o de 100% em Cr_2O_3 .

KRAUS et alli (1978), na reação de desidrogenação do isopropanol com o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, afirmaram que o elemento cromo pouco contribui para atividade, e sua função primordial é aumentar a área específica.

Na literatura há pouca informação sobre a influência da composição do catalisador na desidrogenação do isopropanol. No entanto, quando há, as discrepâncias existem, e se devem principalmente aos métodos de preparação e condições dos ensaios catalíticos.

SMITH & HAWH (1928) defenderam para o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, que o cromo em maior proporção atômica que o zinco é mais ativo na decomposição do metanol.

SILVA (1992) observou um aumento de atividade em termos de velocidade ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), com o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, a medida que aumenta a percentagem de Cr_2O_3 de 10 a 100%, na desidrogenação do isopropanol, com o catalisador preparado e pré-tratado pelo mesmo método deste trabalho e nas condições abaixo:

$$W = 0,5 \text{ g}$$

$$F = 15 \text{ ml/h}$$

$$T = 360 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$T_c = 450 \text{ }^\circ\text{C}$$

Na figura 07, são mostrados os cromatogramas para o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, nas proporções de 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0% em massa de Cr_2O_3 , e observa-se somente a presença de acetona e isopropanol não reagido.

4.2 - Efeito do tempo de uso dos catalisadores Cr_2O_3 , MnO_2 e 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 sobre suas atividades.

Durante um determinado tempo, os catalisadores Cr_2O_3 , MnO_2 e 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ foram submetidos a reação de desidrogenação do isopropanol.

Na figura 08, é mostrado o comportamento deste efeito em termos de conversão percentual do isopropanol e observa-se que para o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 por 1 hora, a conversão de 15% manteve-se constante por um período

de 10 horas contínuas de operação. Para o catalisador MnO_2 , ocorreu um decréscimo até 2 horas de operação e após este tempo foi crescente até 5 horas e permaneceu constante em aproximadamente 11,5% até 8 horas. Para o catalisador Cr_2O_3 , a atividade de 8,5% em termos de conversão, permaneceu constante por 13 horas de operação contínua. Então, observa-se que o catalisador misto 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, foi mais ativo e estável. As condições de operação estão descritas no item 3.2.2.2 e os dados na tabela 03.

SILVA (1990), estudando o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, com 40:60 em percentagem mássica, verificou a estabilidade e uma conversão de 15% por um tempo de uso de 11 horas de operação contínua, com as condições abaixo:

$$W = 0,5 \text{ g}$$

$$F = 20 \text{ ml/h}$$

$$T = 360 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_c = 400 \text{ }^\circ\text{C}$$

O objetivo deste ensaio foi garantir que os resultados fossem de confiança, e não verificar a vida útil do catalisador.

ANDERSON & BOUDART (1984), comentam que pequenas variações na atividade podem levar a grandes mudanças de seletividade e por isso é importante estes ensaios.

4.3 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$.

Este ensaio tem como objetivo verificar a região onde não ocorre o efeito de difusão externa do reagente. O catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ foi utilizado, as condições de operação estão descritas no item 3.2.2.3. Os dados destes ensaios estão na tabela 04.

Pela figura 09, observa-se que para um fator tempo de residência (W/F) menor que $1,0 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, o efeito de difusão externa de massa do reagente tem uma influência

relativamente desprezível, e nesta região a etapa limitante é a reação química na superfície.

4.4 - Efeito do tempo de uso do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratado com H₂, sobre a atividade.

Pela figura 10, o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂ em massa, foi pré-tratado com H₂ e observa-se que na temperatura de redução de 250 °C e um tempo de pré-tratamento de 1 hora, apresentou a maior atividade em termos de conversão percentual do isopropanol na faixa de 8,0 a 6,5% e também uma estabilidade para um período de 7 horas de operação contínua. Sendo o mesmo pré-tratado a 360 °C por 1 hora, há um decréscimo acentuado num período de 5 horas de reação e com um tempo de pré-tratamento de 20 horas e a uma temperatura de reação de 250 °C, também ocorreu uma estabilidade na faixa de 3,5% de conversão percentual de isopropanol. As condições de operação, estão descritas no item 3.2.2.4. Os dados para este ensaio estão na tabela 05.

Comparando as figuras 08 e 10, observa-se que o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratado com O₂, a 250 °C e por um tempo de 1 hora, foi mais ativo e estável que o pré-tratado com H₂, nas mesmas condições de operação, conforme figura 11 e tabela 06.

DAVIS (1978), verificou que para o catalisador óxido de índio, quando pré-tratado com O₂, a atividade em termos de conversão do 2-octanol, foi maior que o pré-tratado com H₂ reduzido a 250 °C durante 3 horas. A conversão foi diminuindo até 4 horas de exposição ao álcool e depois permaneceu constante até 7 horas.

4.5 - Efeito do tempo de redução do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂ sobre a atividade.

Na figura 12, observa-se que a atividade diminui com o tempo de redução e atinge um valor constante, nas temperaturas de reação de 300, 330 e 360 °C. O catalisador pré-tratado com O₂ manteve sua estabilidade e atividade constante por 10 horas de uso contínuo, indicando que este catalisador não foi reduzido com isopropanol. O pré-tratado com H₂ diminui a atividade, e esta diminuição pode estar relacionada com o grau de redução do catalisador e que o pré-tratamento com H₂, destruiu os sítios ativos. Os dados deste ensaio estão na tabela 07 e as condições de operação descritas no item 3.2.2.5.

4.6 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade para os catalisadores 5% Cr₂O₃/MnO₂, Cr₂O₃ e MnO₂, pré-tratados com O₂.

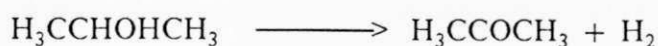
O estudo do efeito de temperatura, para os catalisadores Cr₂O₃, MnO₂ e 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratados com O₂, é mostrado na figura 13, e observa-se que a medida que aumentamos a temperatura de reação a atividade em termos de conversão aumenta, para os três catalisadores citados acima. Os dados deste ensaio estão na tabela 08 e as condições de operação no item 3.2.2.6.

A literatura relata que, em temperaturas elevadas, os catalisadores são normalmente mais ativos no início da reação, mas no decorrer do tempo há uma diminuição mais rápida quando a reação é realizada a altas temperaturas do que a baixas.

Nas figuras 14, 15 e 16, encontra-se os cromatogramas dos produtos condensados da reação de desidrogenação do isopropanol, para os três catalisadores citados acima, e

pode ser observado nestes cromatogramas somente a presença de acetona e isopropanol não reagido. O objetivo dessas análises, foi de verificar qualitativamente a presença dos compostos condensáveis da reação. Não foram efetuados os cálculos quantitativos para comparação com os obtidos pelo método de evolução do gás hidrogênio, em virtude da instabilidade no controle de temperatura da coluna do cromatógrafo, que afeta consideravelmente a precisão destes resultados.

Então, a reação de desidrogenação do isopropanol é bastante seletiva, e obedece a reação abaixo.



BASTOS (1989), estudando o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, de composição atômica 40:60, observou também um aumento de atividade em termos de conversão percentual do isopropanol de 22,02 a 39,50% a temperaturas de reação de 330 a 370 °C, com as condições abaixo:

W = 3 gramas

F = 20 ml/h

T_c = 400 °C.

A correspondente curva de Arrhenius é mostrada na figura 17, para o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 e H_2 , a temperatura de redução de 250 °C e tempo de redução de 1 hora. Os valores encontrados foram de 20,52 e 20,94 Kcal/mol, respectivamente. A observação da variação da velocidade de desidrogenação com a temperatura sobre o catalisador pré-tratado com O_2 e H_2 e a obtenção do mesmo valor de energia de ativação aparente indicam o mesmo mecanismo de reação. Os dados da velocidade estão na tabela 09.

CONSTABLE (1925), verificou que a energia de ativação para diferentes álcoois é constante, e igual a 22 Kcal/mol, quando efetuou estudos cinéticos na desidrogenação de álcoois.

CHENG O SUN (1965), utilizando um catalisador de Cu, Cr₂O₃, desidrogenizando álcoois etílico, n-propílico, isobutírico, concluiu que a energia de ativação são as mesmas para os álcoois considerados.

KRAUS et alli (1978), encontraram uma energia de ativação de 31 Kcal/mol para reação de desidrogenação com o catalisador Cr₂O₃/ZnO, usando o metanol com reagente.

RICHTER & OHLMANN (1985), encontraram uma energia de ativação de 22,7 Kcal/mol para o catalisador CrO₃/SiO₂ na conversão do 2-propanol.

DAVIS & GANESAN (1979), calcularam uma energia de ativação aparente de 17,0 e 9,0 Kcal/mol para o catalisador ZrO₂ (óxido de zircônio) na conversão do 2-octanol, pré-tratado com H₂ e O₂, respectivamente.

Para PEPE et alli (1985), a energia de ativação situa-se na faixa de 16,73 Kcal/mol para o catalisador γ -Al₂O₃/Cu com 1,3 e 4 átomos de cobre por cada 100 átomos de alumínio, calcinado a 600 °C em ar, na decomposição do isopropanol.

4.7 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂.

Para o catalisador 5% Cr₂O₃/ MnO₂, pré-tratado com O₂, observa-se pela figura 18, uma diminuição da atividade em termos de conversão percentual do isopropanol, nas temperaturas de calcinação de 400, 450 e 700 °C. Estes dados estão na tabela 10 e as condições de operação destes ensaios no item 3.2.2.7.

SAKAMOTO et alli (1985), observaram que, para o catalisador cobre/cromo, quando aumentava a temperatura de calcinação de 320 a 750 °C, havia uma diminuição da área superficial, que esta área aumenta com o teor de cobre na temperatura de 320 °C e que o catalisador com maior teor de cobre é o mais ativo, na decomposição do isopropanol. BAUMGARTNER (1985), observou uma tendência da diminuição da atividade (conversão), quando o catalisador ZnO/CuO, foi preparado pelo mesmo método deste trabalho.

5 - CONCLUSÕES

Após os ensaios realizados com o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, preparado pelo método de evaporação de solvente, para reação de desidrogenação do isopropanol, com o objetivo de estudar o efeito de pré-tratamento com O_2 e H_2 , efetuado num reator tubular de leito fixo, contínuo, tipo "U", isotérmico e a pressão atmosférica, pode-se concluir:

- Dentre os catalisadores preparados, o de 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ em massa, foi o que apresentou a maior atividade (conversão) catalítica, à temperatura de reação de 330 °C, pré-tratado com O_2 .
- A atividade catalítica em termos de velocidade ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), diminuiu consideravelmente, a medida que o teor de Cr_2O_3 aumenta.
- O catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ em massa, pré-tratado com O_2 , foi mais estável para um tempo de 10 horas de uso contínuo, frente aos catalisadores Cr_2O_3 e MnO_2 , a temperatura de reação de 360 °C.
- O efeito de difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ em massa, se torna desprezível para um fator tempo menor que $1,0\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, na temperatura de reação de 330 °C.
- Para o pré-tratamento com H_2 , o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ em massa foi mais ativo e estável quando reduzido a 250 °C e 1 hora do que a 360 °C no mesmo tempo. Neste último caso mostrou uma desativação muito rápida, a temperatura de reação de 360 °C.
- Observa-se que o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 , foi mais ativo e estável que o pré-tratado com H_2 , nas mesmas condições.
- O aumento do tempo de redução, com o catalisador pré-tratado com H_2 , nas temperaturas de reação de 360, 330 e 300 °C, provoca uma diminuição da atividade (conversão) até atingir um valor constante.

- A atividade em termos de conversão percentual do isopropanol aumentou com a temperatura de reação, entre 300 e 360 °C, para os catalisadores Cr₂O₃, MnO₂ e 5% Cr₂O₃/MnO₂, tendo este último a maior atividade.
- A energia de ativação (E_a) foi de 20,52 e 20,94 Kcal/mol, para o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂ em massa quando pré-tratado com O₂ e H₂, respectivamente.
- Para o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂ em massa, a atividade (conversão) diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação de 400 a 700 °C, a temperatura de reação de 330 °C.
- Pelos cromatogramas observa-se somente a presença de acetona e isopropanol não reagido, confirmando que a reação de desidrogenação do isopropanol é bastante seletiva.

6 - SUGESTÕES

- Estudar mais o efeito do tempo de redução das amostras pré-tratadas com H_2 , e analisar a causa da diminuição da atividade catalítica, via caracterização das amostras, após os ensaios catalíticos.
- Estudar o efeito de pré-tratamento com O_2 e H_2 , para outros álcoois.
- Estudar o efeito do tempo de calcinação entre 400 e 700 °C e caracterizar as amostras, via área específica.
- Mudar este sistema e estudar qual a temperatura de reação máxima para produção somente de acetona e verificar o comportamento da estabilidade.
- Estudar a possibilidade de outros tipos de reação, como por exemplo de desidratação, observando a seletividade.

TABELAS

TABELA 01 - Lista de equipamentos e acessórios do sistema experimental.

- 01 - Cilindro de gás H₂ e N₂
- 02 - Válvula de abertura
- 03 - Micro-válvula para controle de fluxo de H₂ ou N₂
- 04 - Manômetro
- 05 - Medidor de fluxo de H₂ ou N₂
- 06 - Válvula de três vias
- 07 - Balança analítica
- 08 - Reservatório de isopropanol
- 09 - Bomba dosadora peristáltica
- 10 - Compressor de ar
- 11 - Válvula de três vias
- 12 - Forno elétrico
- 13 - Reator tipo "U"
- 14 - Termopares tipo K
- 15 - Recipiente de gelo
- 16 - Sistema de controle de temperatura
- 17 - Condensador
- 18 - Becker com gelo
- 19 - Termômetro
- 20 - Bolhômetro
- 21 - Cromatógrafo a gás
- 22 - Registrador.

TABELA 02 - Efeito da composição sobre a atividade (conversão e velocidade) do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .

$\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	X(%)	$v(\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	$v'(\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1})$
0	4,42	0,057	
2,5	4,72	0,061	3,59
5,0	6,86	0,089	2,61
10,0	6,29	0,081	1,19
20,0	4,23	0,055	0,40
100,0	4,80	0,062	0,09

TABELA 03 - Efeito do tempo de uso dos catalisadores Cr_2O_3 , MnO_2 e 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .

Tempo (h)	Cr_2O_3	MnO_2	5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$
0	8,76	11,80	14,81
1	9,60	8,29	14,59
2	8,92	8,01	14,35
3	8,00	9,68	14,23
4	9,20	10,72	14,58
5	8,56	11,74	14,75
6	9,20	11,86	14,55
7	8,80	11,70	14,72
8	8,72	11,08	14,81
9	8,80	-	14,75
10	8,84	-	14,87
11	8,40	-	-
12	9,04	-	-
13	8,20	-	-

TABELA 04 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratado com O₂.

W = 0,2 g		W = 0,4 g	
W/F (g.h.mol ⁻¹)	X (%)	W/F (g.h.mol ⁻¹)	X (%)
2,39	13,18	4,68	23,99
1,18	6,75	2,29	15,60
0,76	3,42	1,54	8,84
0,55	1,98	1,07	5,69
0,45	1,40	0,89	4,37
0,38	1,11	0,73	2,51

TABELA 05 - Efeito do tempo de uso do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratado com H₂.

Tempo (h)	X (%)		
	TH = 250 °C tH = 1 h	TH = 360 °C tH = 1 h	TH = 250 °C tH = 20 h
0	9,76	8,71	3,80
0,5	8,09	-	3,79
1,0	7,95	5,83	-
1,5	7,26	-	-
2,0	6,97	4,05	3,80
2,5	6,74	-	3,69
3,0	6,49	3,40	3,65
3,5	-	-	3,47
4,0	6,41	2,57	3,33
4,5	7,26	-	3,47
5,0	7,39	0,84	3,44
5,5	7,87	-	3,24
6,0	6,40	-	3,24
6,5	7,26	-	-
7,0	7,20	-	-

TABELA 06 - Comparação do tempo de uso do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratados com O₂ e H₂, a temperatura (TH = TO = 250 °C) e tempo (tH = tO = 1 h).

Tempo (h)	X (%)	
	O ₂	H ₂
0	14,81	9,76
0,5	-	8,09
1,0	14,59	7,95
1,5	-	7,26
2,0	14,35	6,97
2,5	-	6,75
3,0	14,23	6,49
4,0	14,58	6,41
4,5	-	7,26
5,0	14,75	7,39
5,5	-	7,87
6,0	14,55	6,40
6,5	-	7,26
7,0	14,72	7,20
8,0	14,81	-
9,0	14,75	-
10,0	14,87	-

TABELA 07 - Efeito do tempo de redução do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, sobre a atividade, pré-tratado com H₂.

Tempo de redução (h)	X (%)		
	T (°C)		
	300	330	360
0	2,29	6,86	12,59
1	0,82	1,60	4,74
5	0,84	1,83	2,33
10	0,74	1,32	3,69
20	0,91	1,62	3,78

TABELA 08 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade (conversão), para os catalisadores 5% Cr₂O₃/MnO₂, Cr₂O₃ e MnO₂, pré-tratado com O₂.

T (°C)	X (%)		
	5% Cr ₂ O ₃ /MnO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO ₂
300	2,29	2,06	1,31
330	6,86	4,80	4,42
360	12,59	9,20	11,86

TABELA 09 - Velocidade de desidrogenação do isopropanol em função da temperatura para cálculo da energia de ativação do catalisador 5% Cr₂O₃MnO₂, pré-tratado com O₂ e H₂, na temperatura de 250 °C e tempo de 1 hora.

		O ₂		H ₂	
T (°C)	1/T · 10 ³ (K ⁻¹)	v(mol.h ⁻¹ .g _{cát} ⁻¹ × 10 ²)	- log(v)	v(mol.h ⁻¹ .g _{cát} ⁻¹ × 10 ²)	- log(v)
300	1,745	2,977	1,526	1,066	1,972
330	1,658	8,917	1,050	2,080	1,682
360	1,580	16,365	0,786	6,161	1,210

TABELA 10 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratado com O_2 .

Tc (°C)	X (%)
400	10,07
450	6,86
700	0,94

FIGURAS

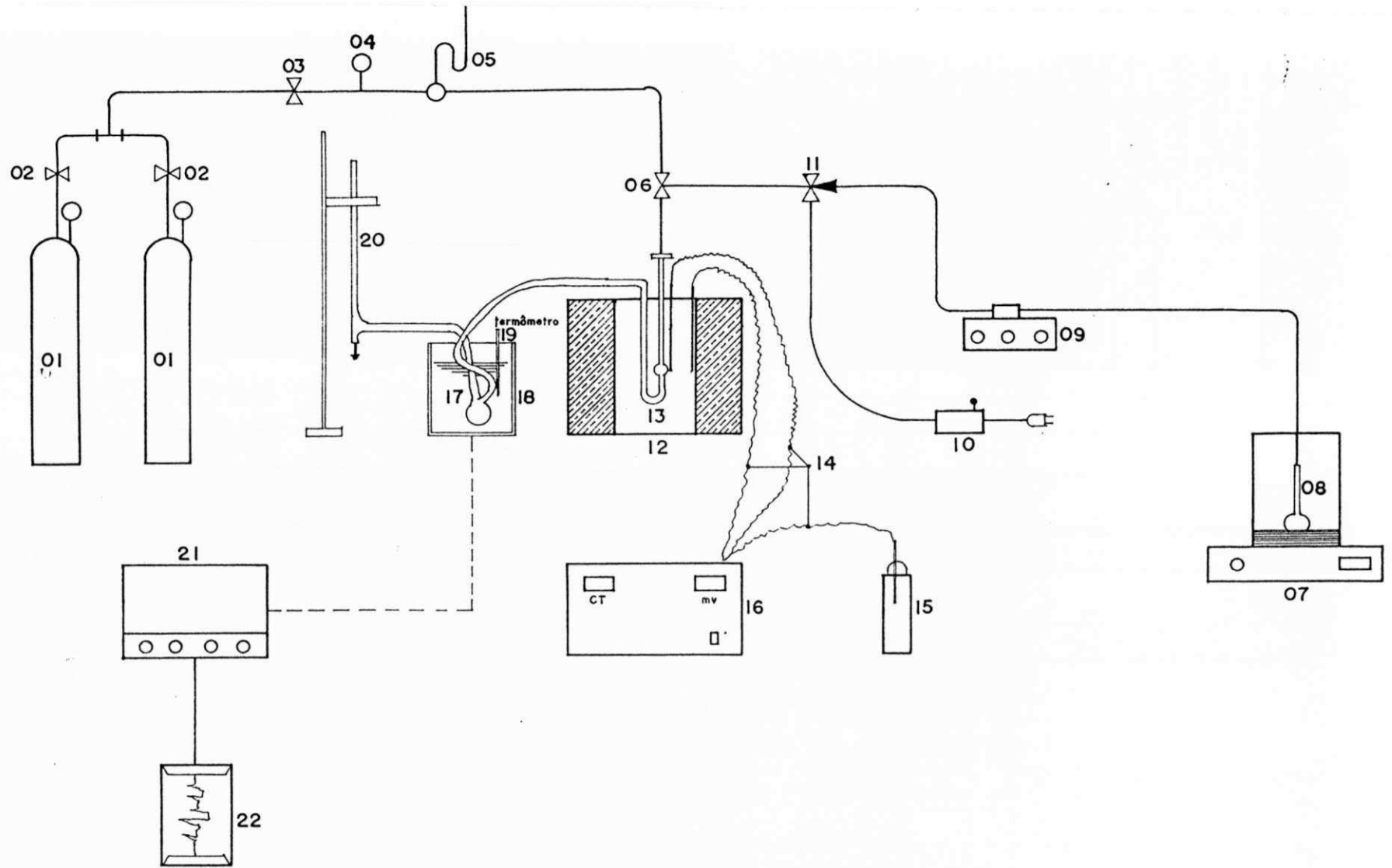


Figura 01 - Sistemă Experimental

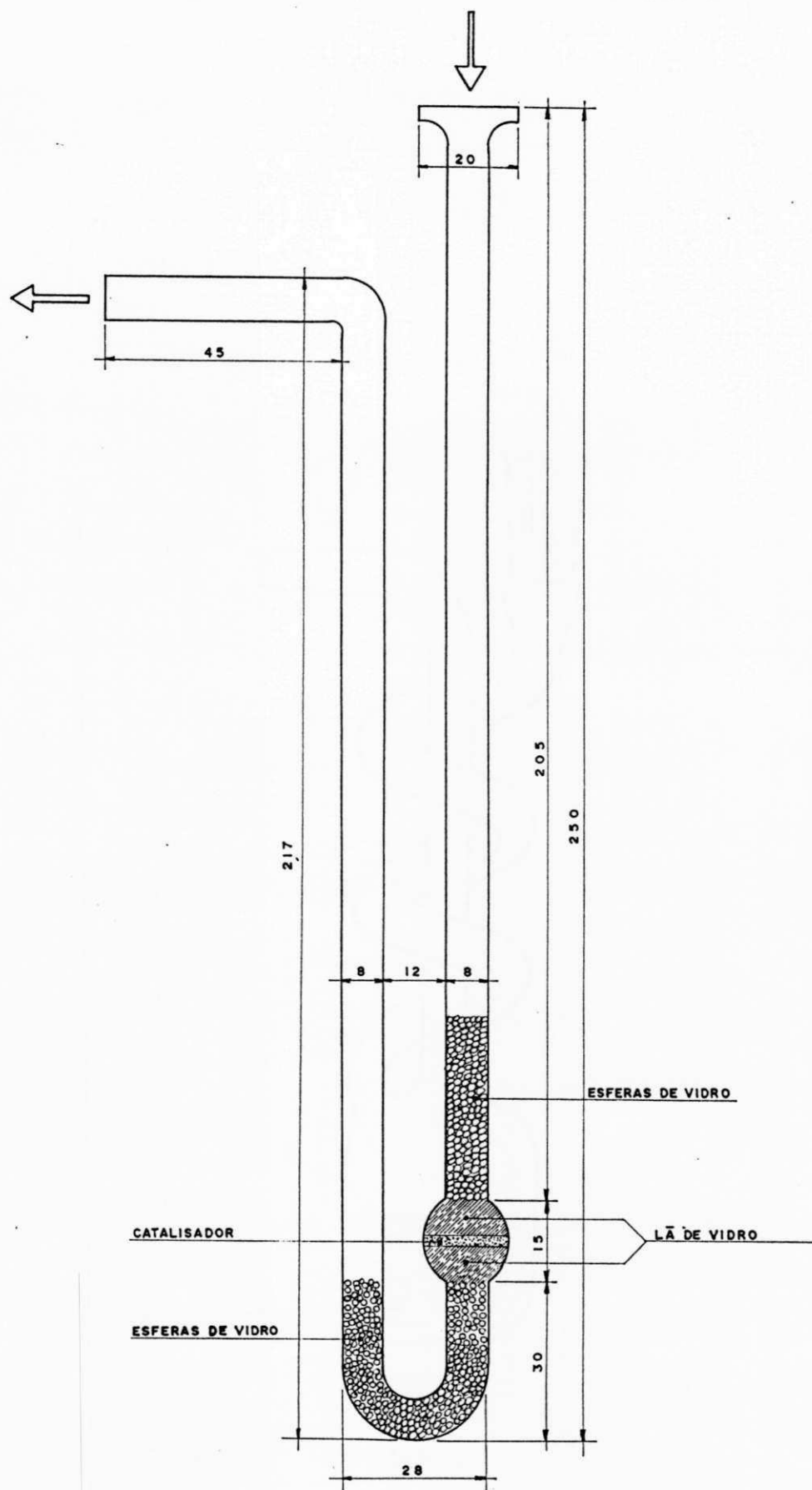


Figura 02 - Reator de leito fixo com fluxo contínuo tipo "U"

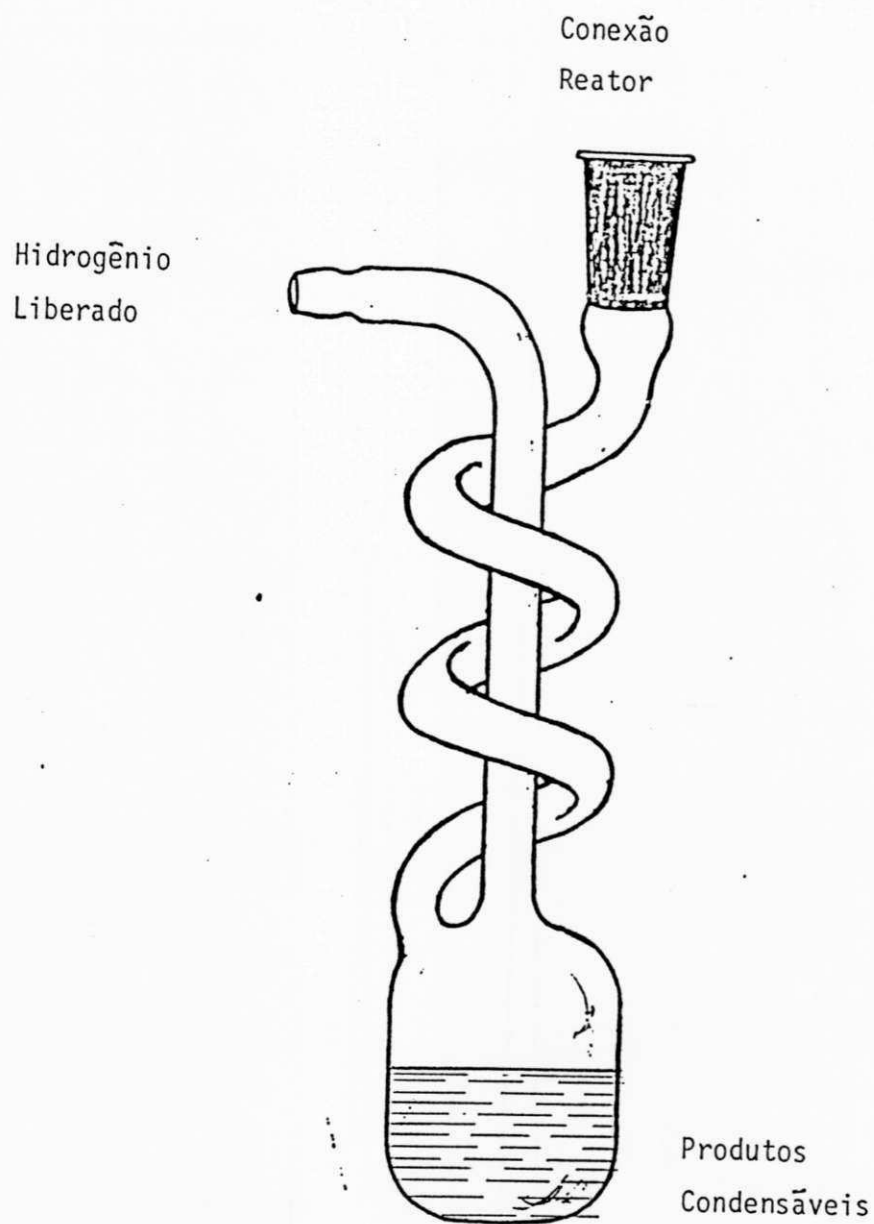


Figura 03 - Condensador.

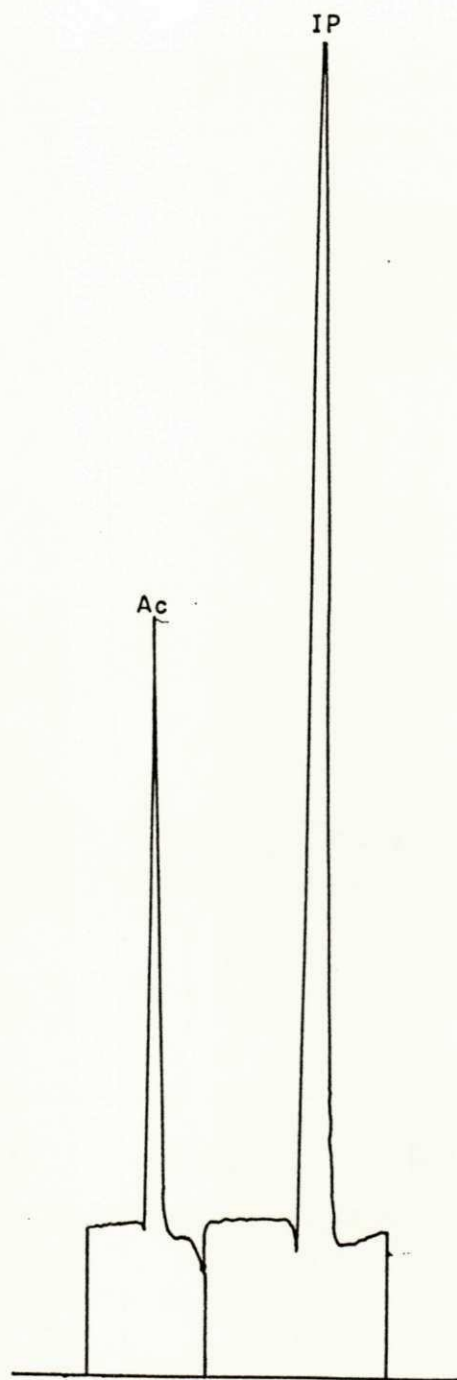


Figura 04 - Cromatograma padrão das substâncias Acetona (Ac) e Isopropanol

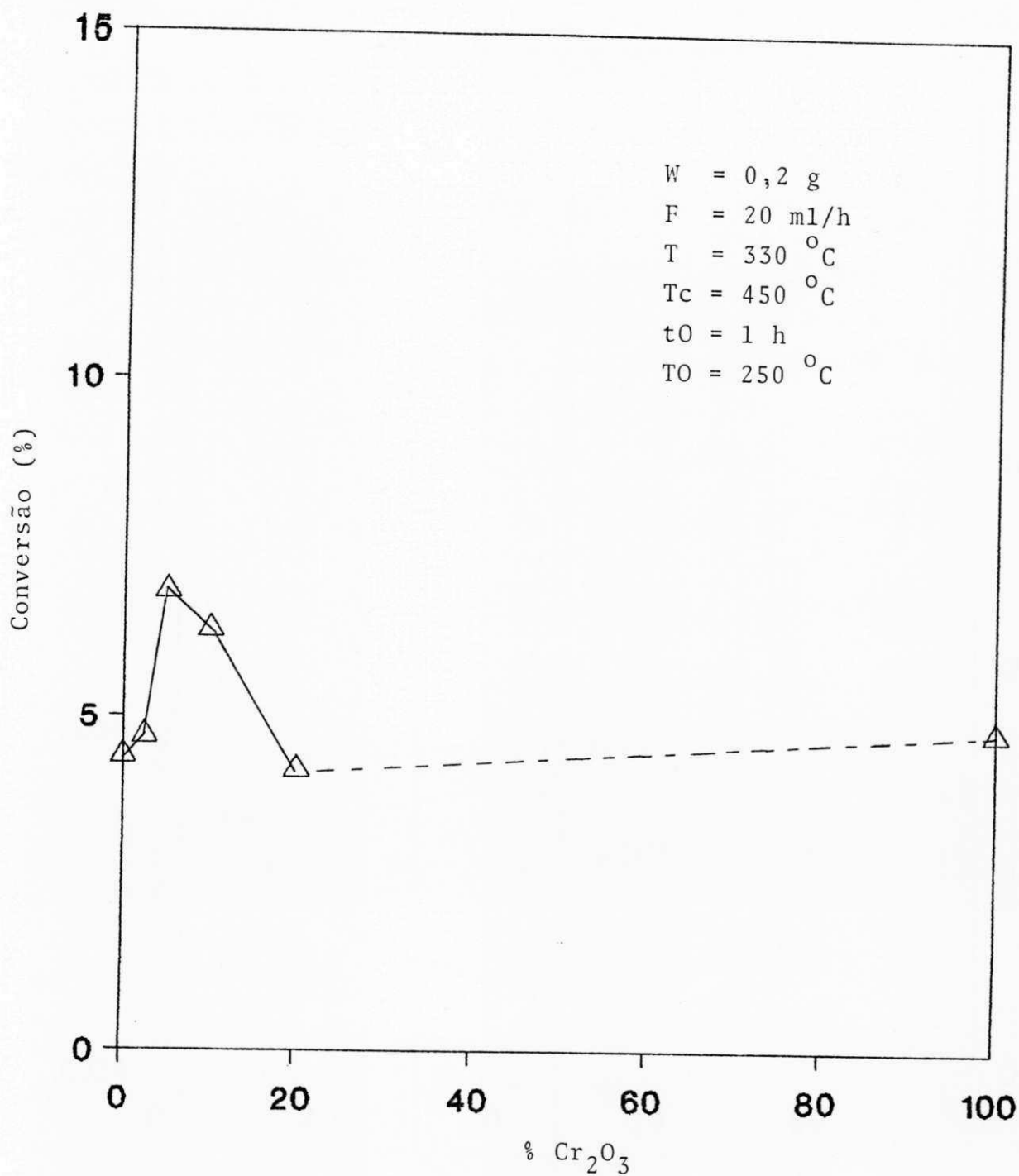


Figura 05 - Efeito da composição sobre a atividade (conversão) do catalisador Cr₂O₃/MnO₂

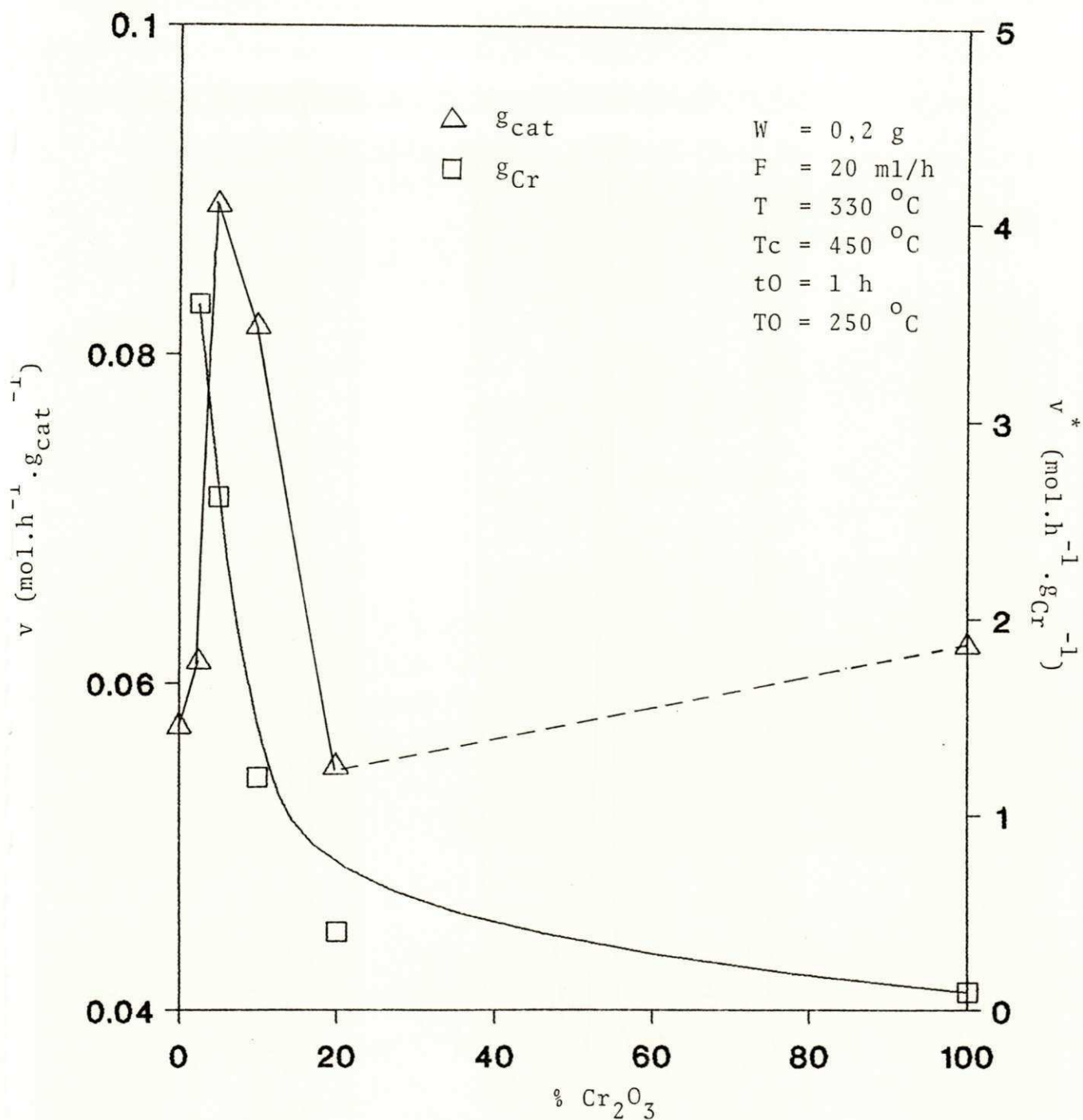


Figura 06 - Efeito da composição sobre a atividade (velocidade) do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$

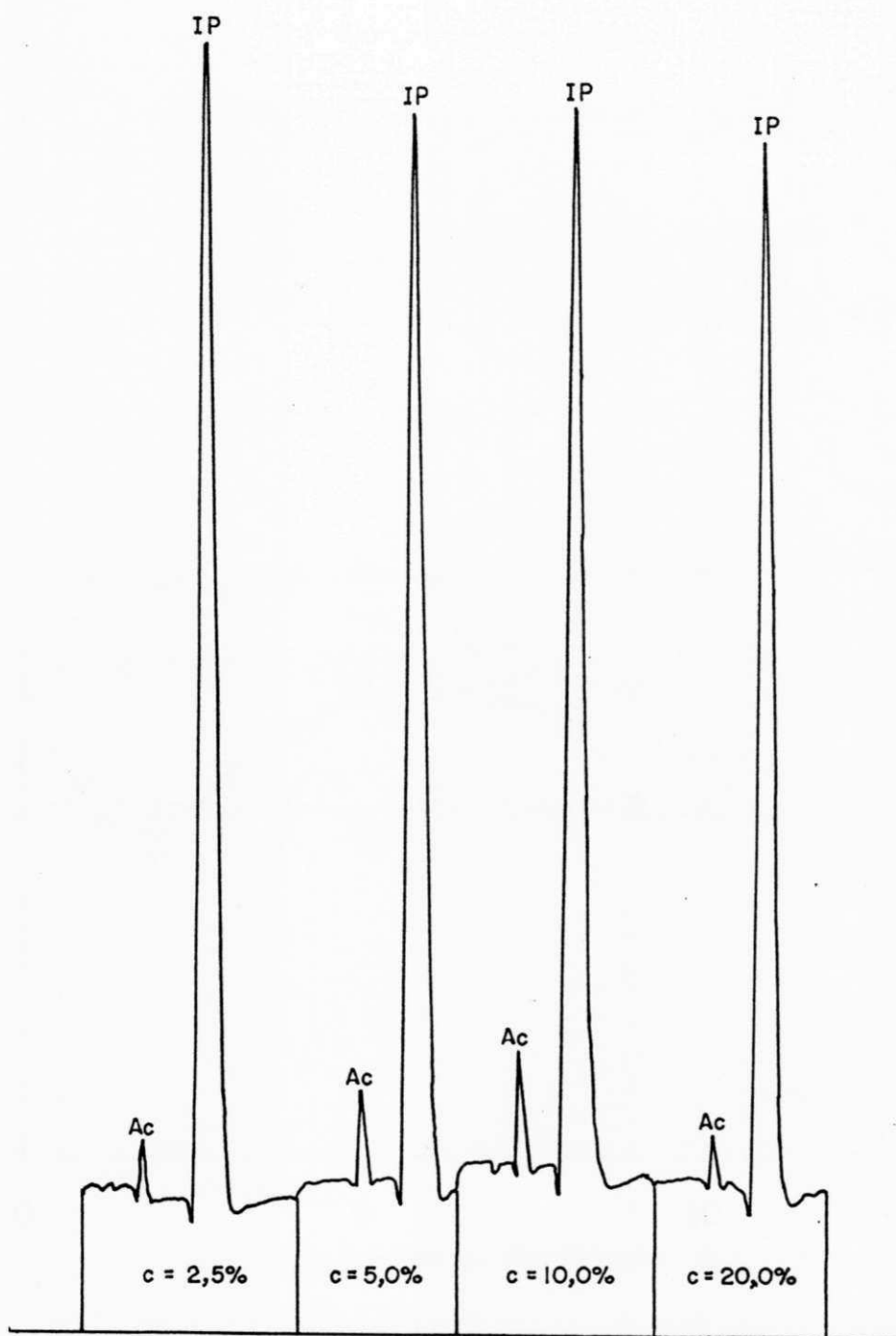


Figura 07 - Cromatogramas das amostras dos produtos condensáveis na reação de desidrogenação do isopropanol, para o efeito de composição

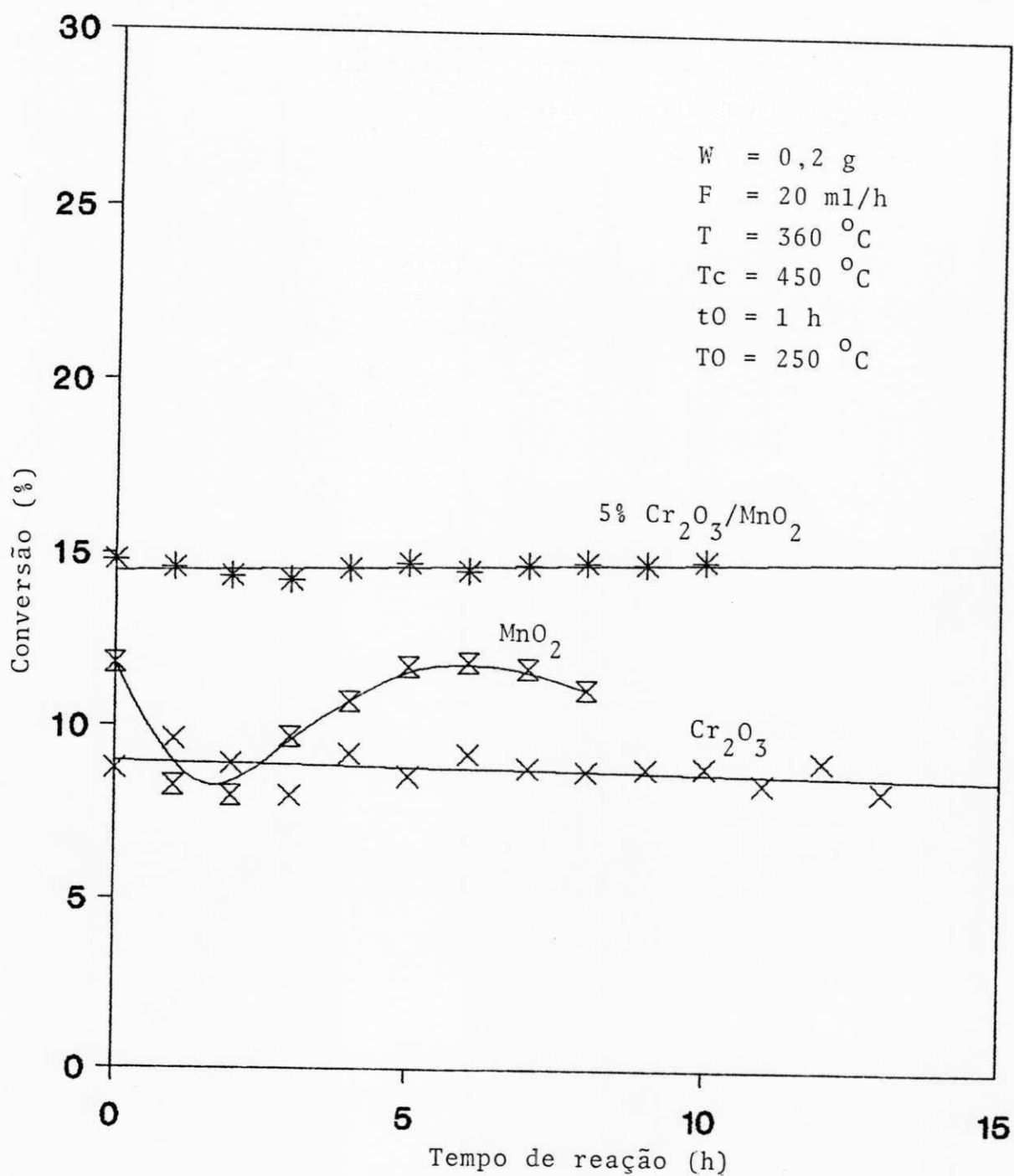


Figura 08 - Efeito do tempo de uso dos catalisadores Cr₂O₃, MnO₂ e 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratado com O₂, sobre suas atividades

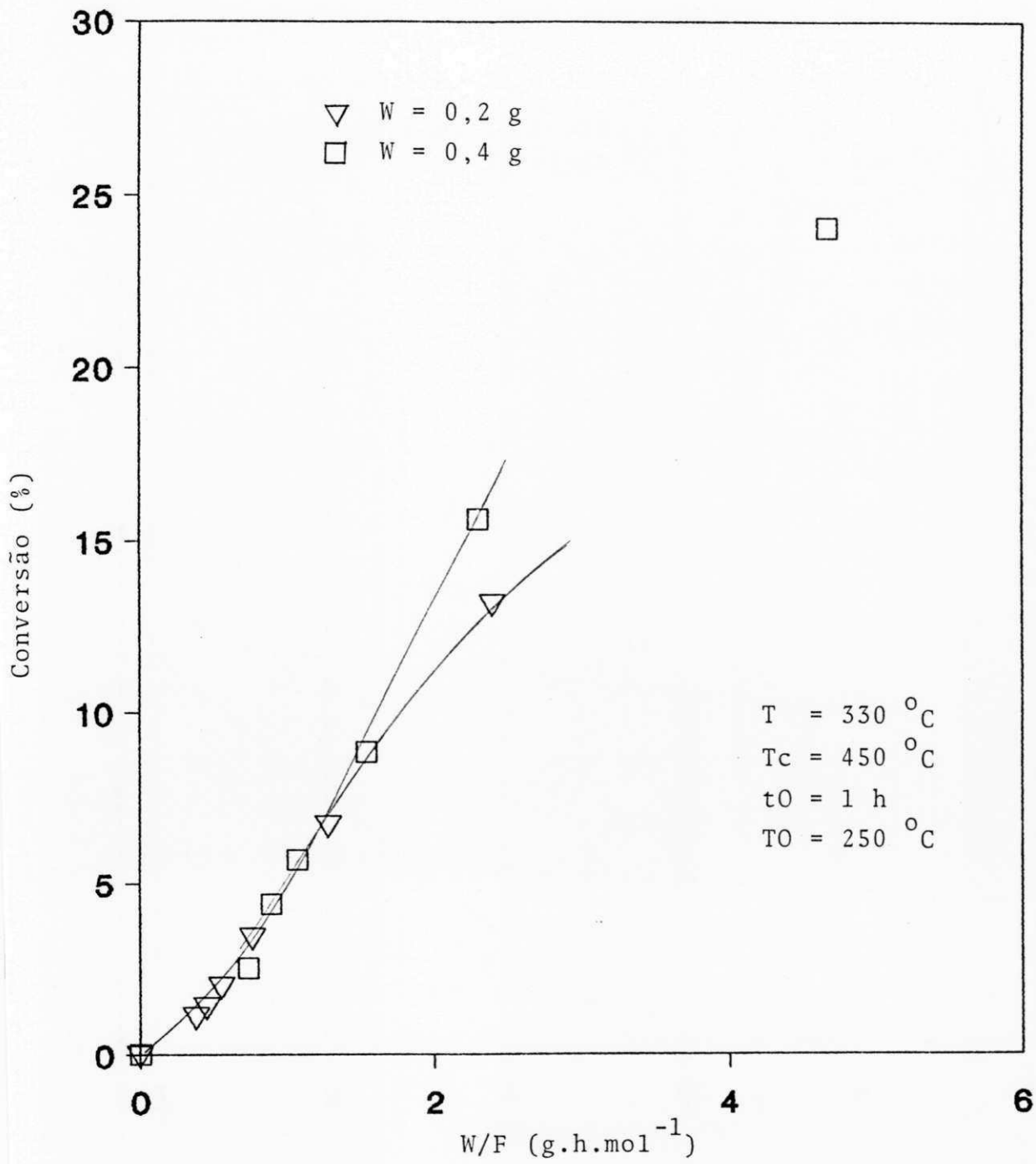


Figura 09 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂

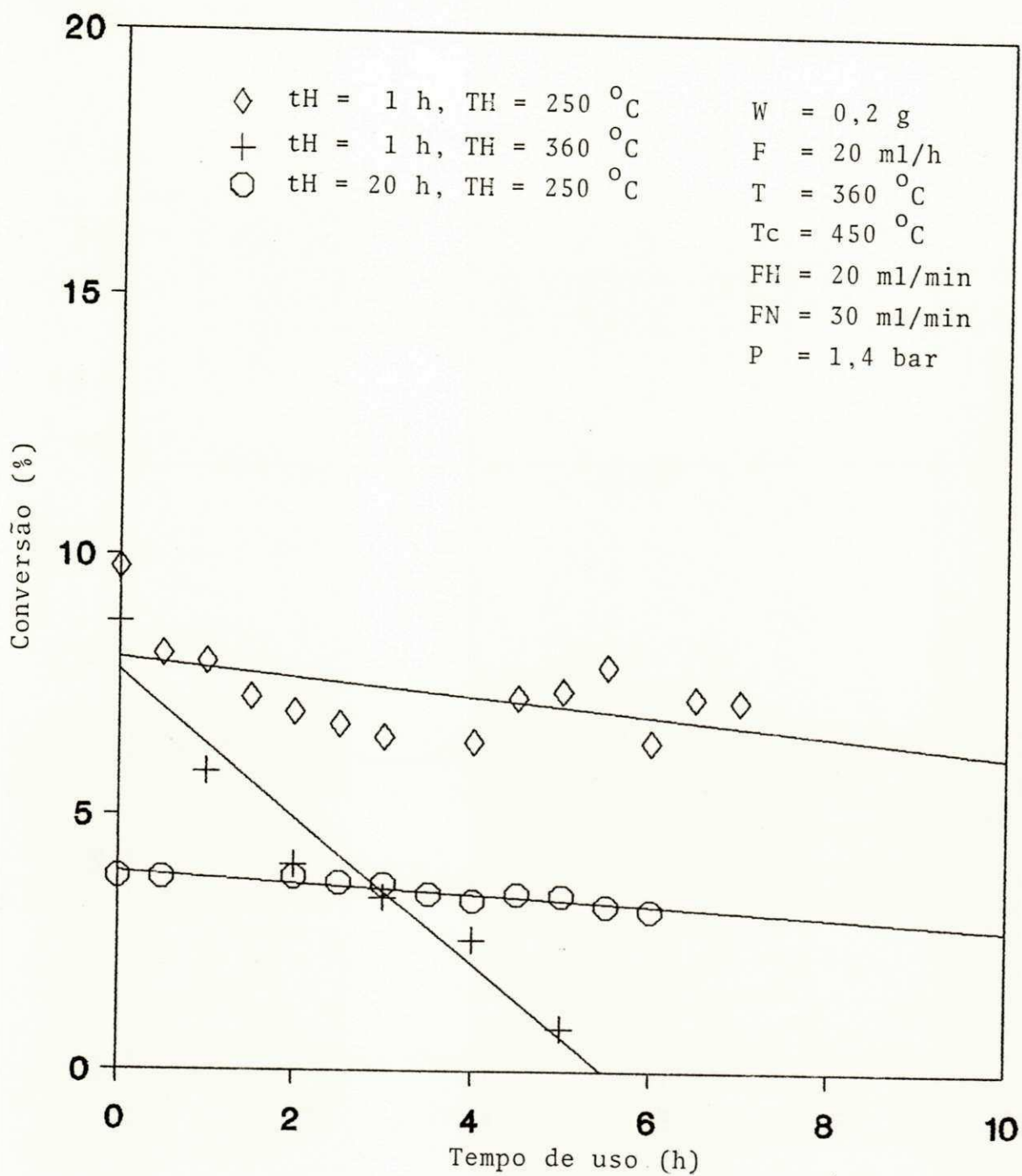


Figura 10 - Efeito do tempo de uso do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratado com H₂, sobre a atividade

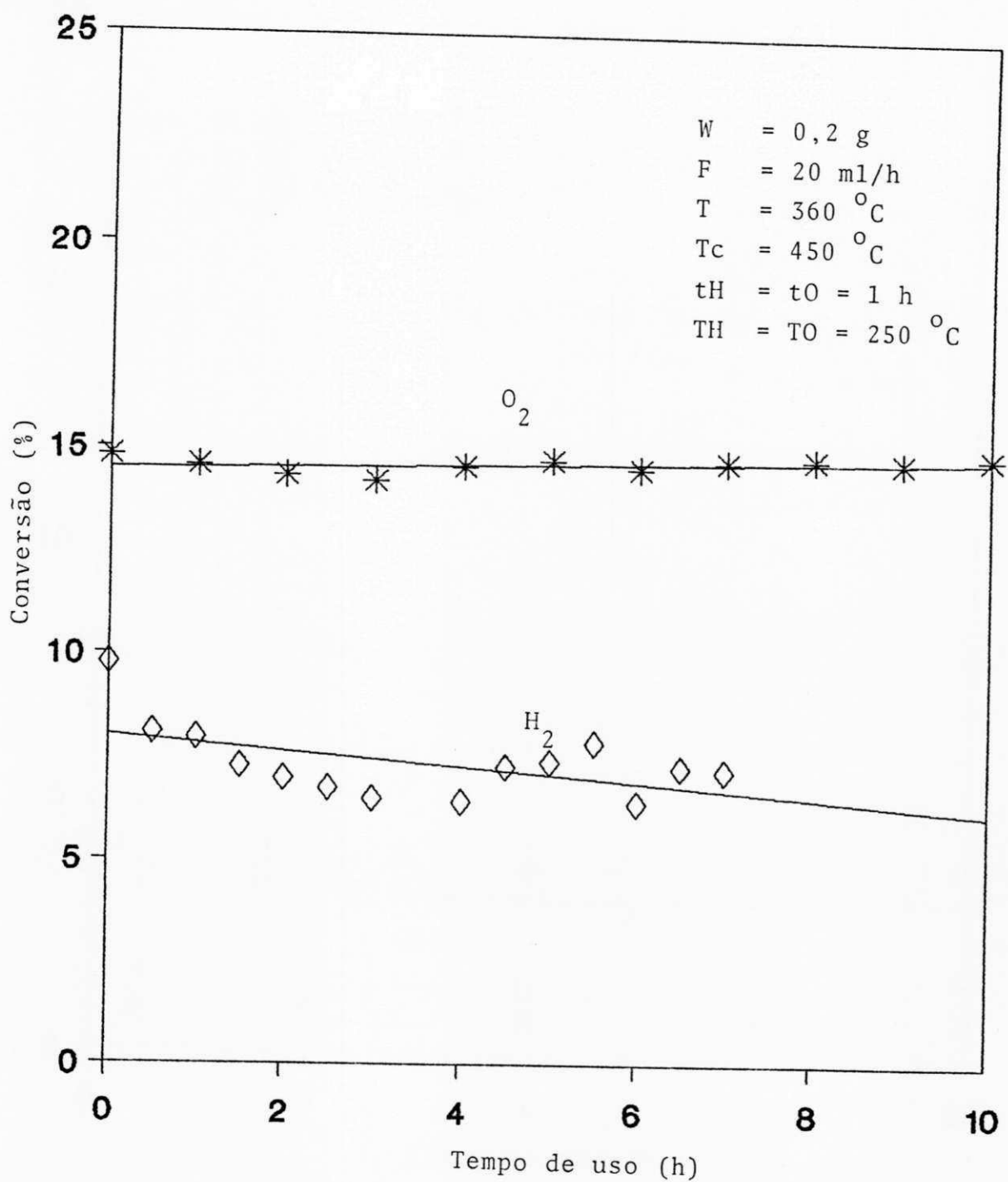


Figura 11 - Comparação do efeito do tempo de uso do catalisador 5% Cr₂O₃/MnO₂, pré-tratados com O₂ e H₂

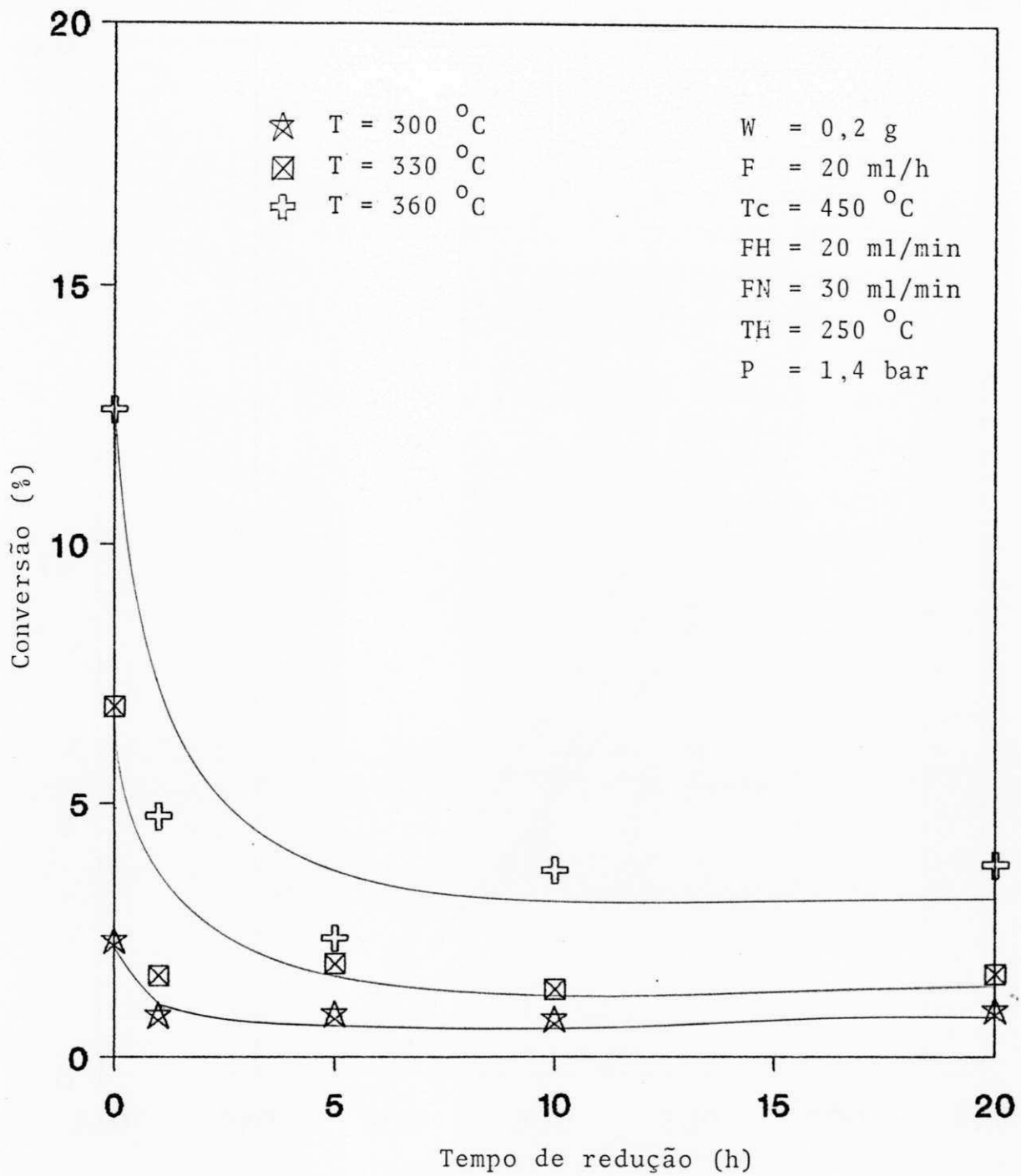


Figura 12 - Efeito do tempo de redução do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, sobre a atividade

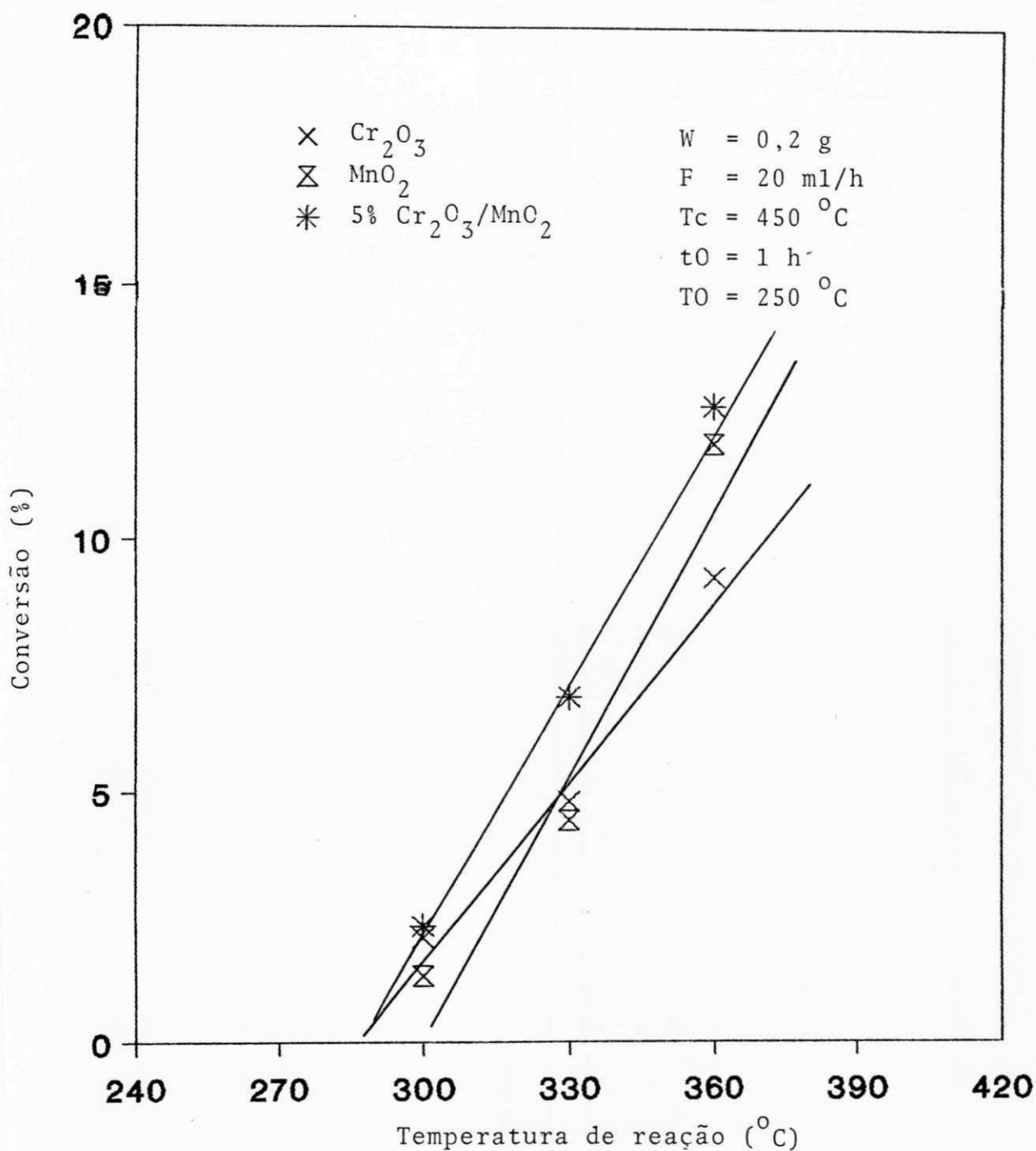


Figura 13 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade (conversão) para os catalisadores 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, MnO_2 e Cr_2O_3 , pré-tratado com O_2

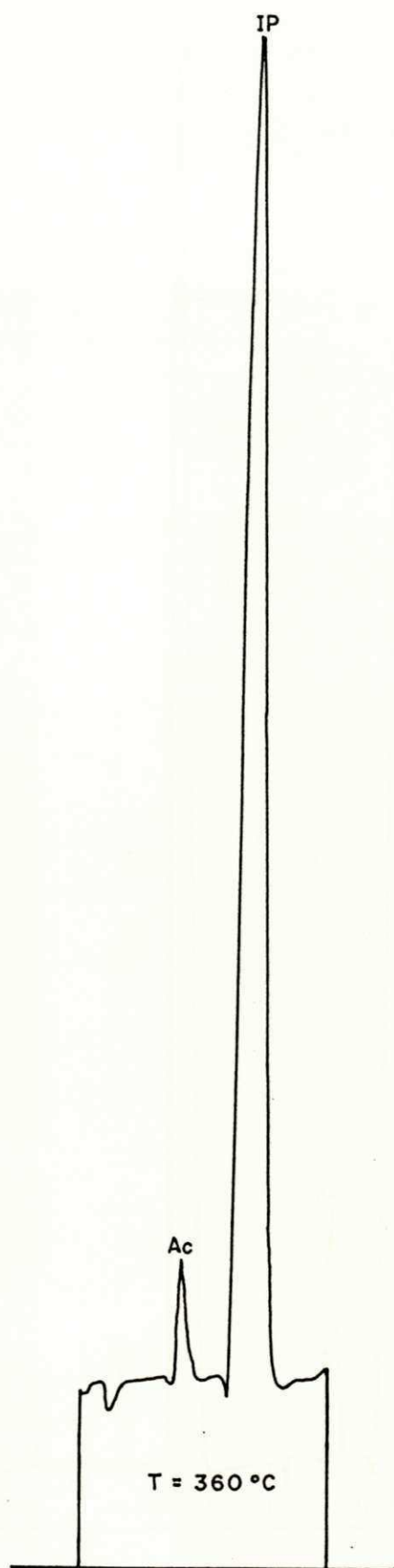


Figura 14 - Cromatograma dos produtos condensáveis, obtidos com o catalisador Cr_2O_3

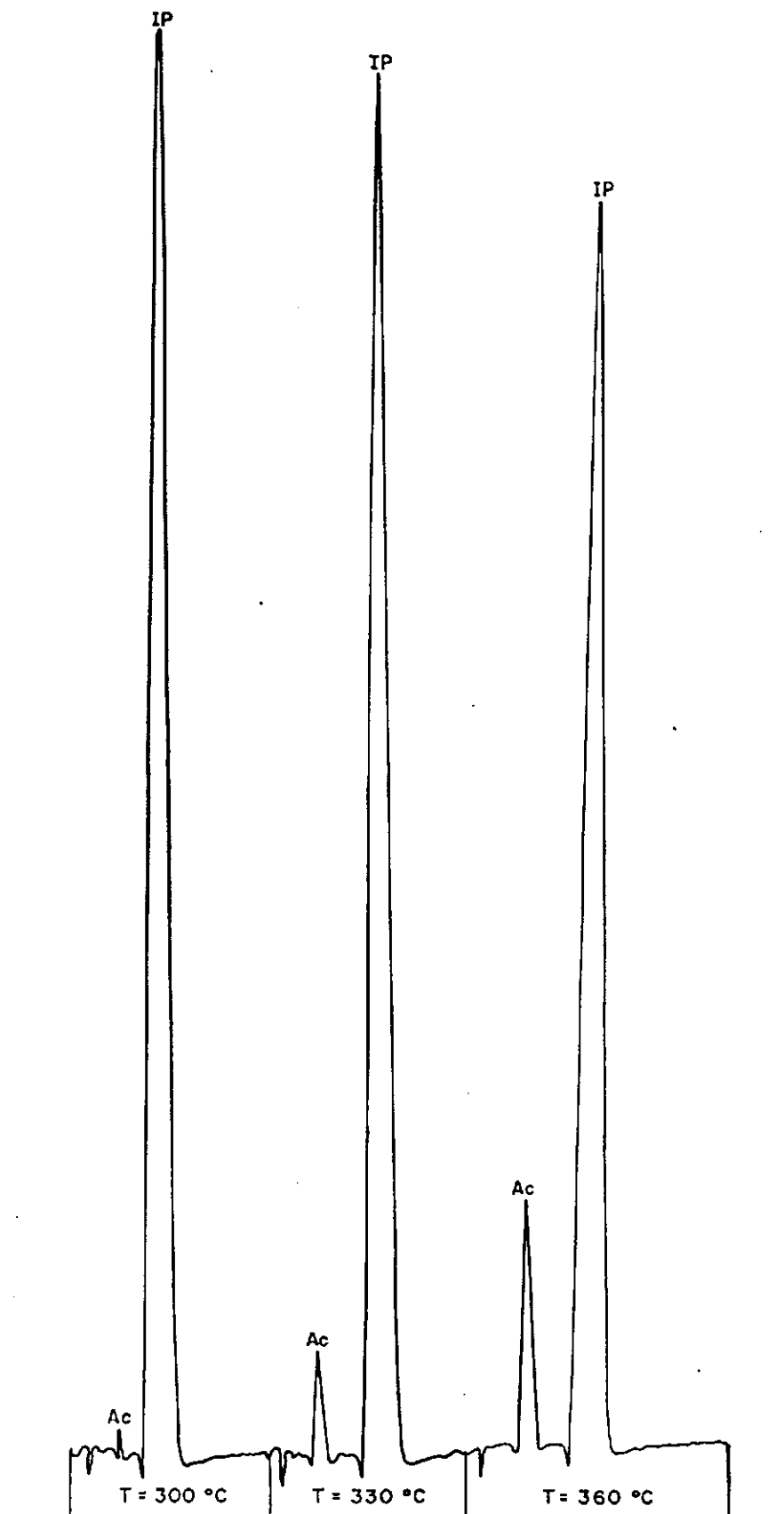


Figura 15 - Cromatogramas dos produtos condensáveis, obtidos com o catalisador MnO_2 , em função da temperatura de reação

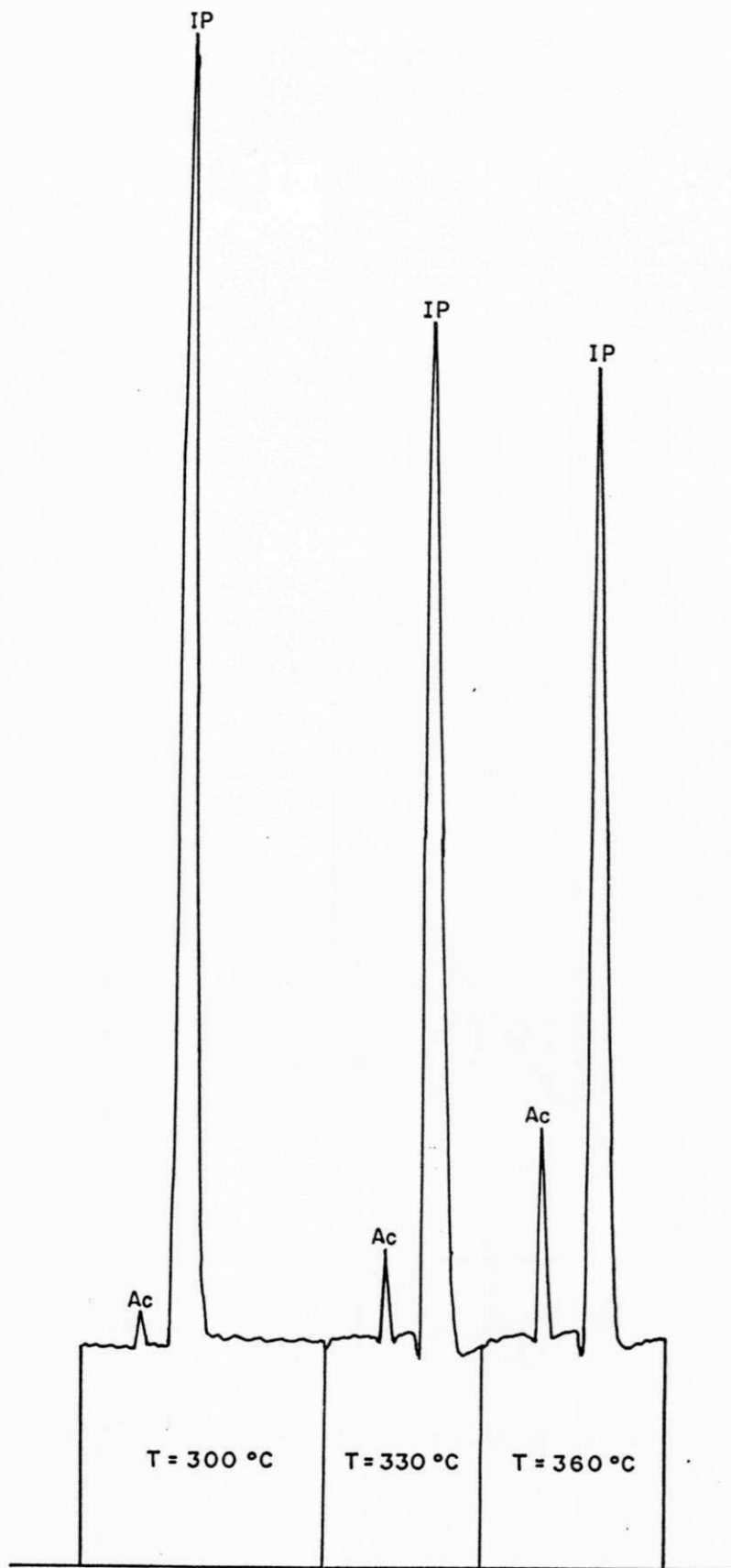


Figura 16 - Cromatogramas dos produtos condensáveis, obtidos com o catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, em função da temperatura de reação

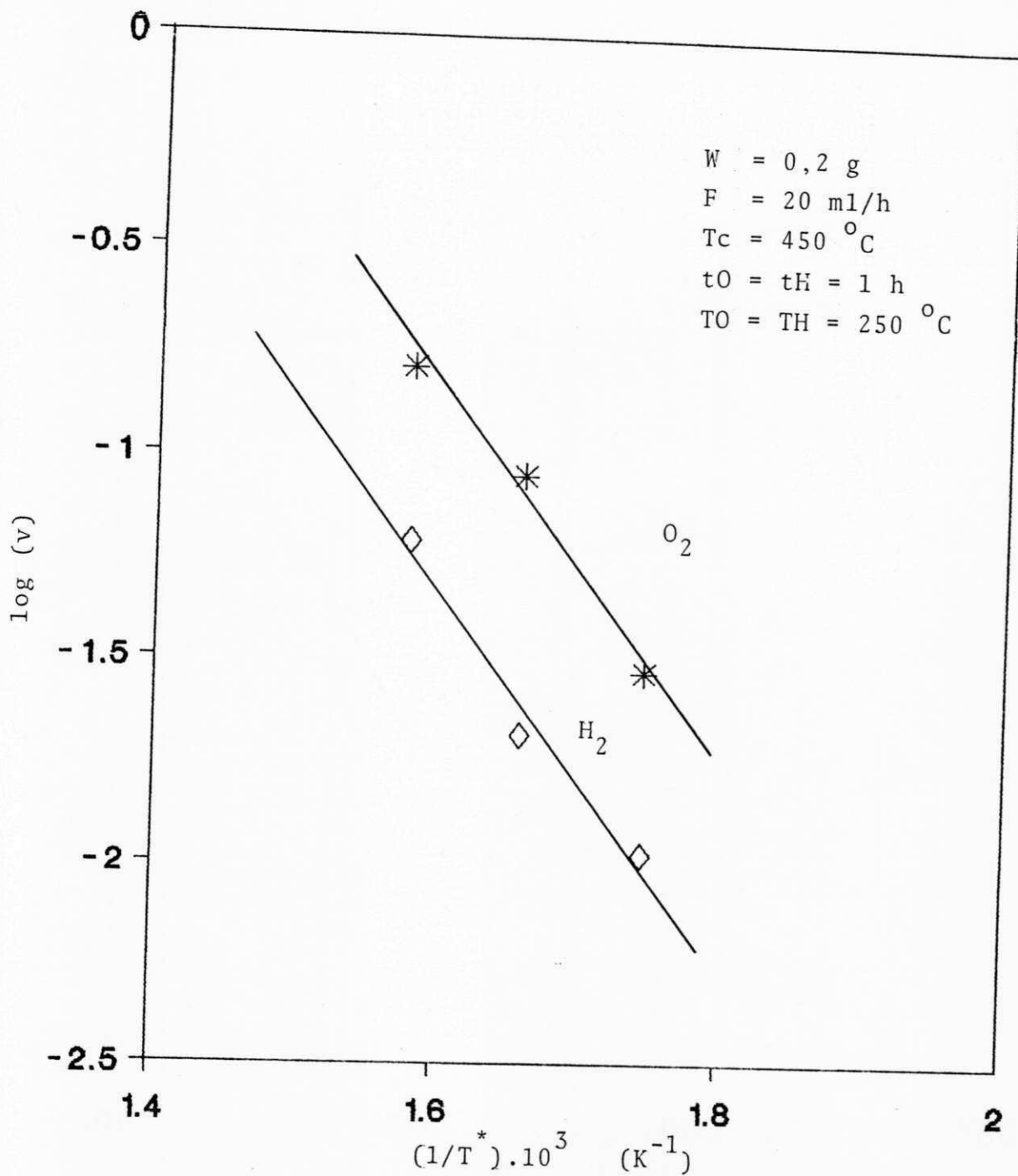


Figura 17 - Curva de Arrhenius do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, pré-tratados com O_2 e H_2

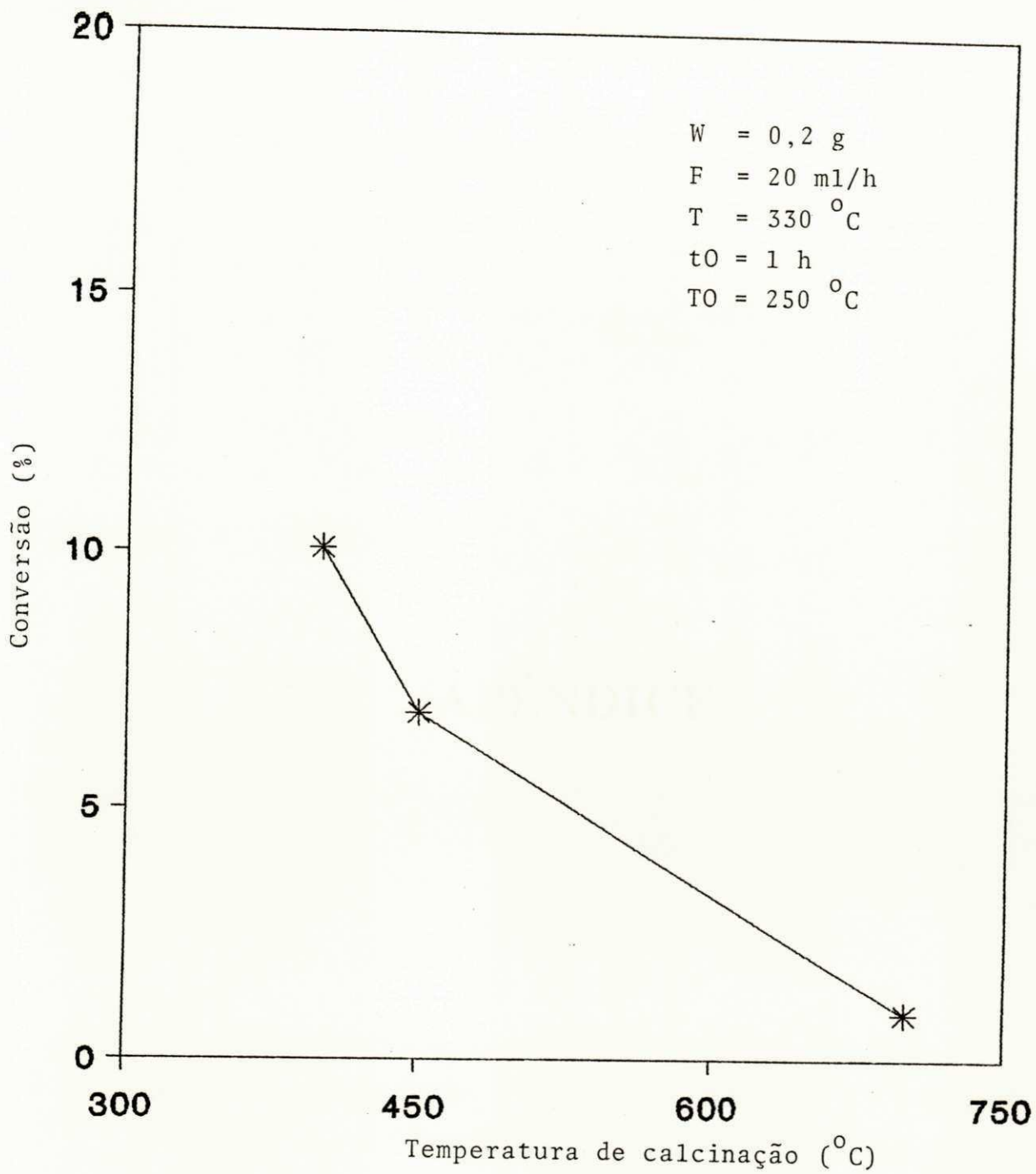


Figura 18 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$

APÊNDICE

APÊNDICE I

- 1) Cálculo da conversão percentual do isopropanol, em função da taxa de evolução do gás hidrogênio produzido na reação de desidrogenação do isopropanol.

A reação de desidrogenação do isopropanol pode ser escrita da seguinte forma:



Propriedades físico-químicas do isopropanol a 25 °C.

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

- a) Cálculo do fluxo molar de alimentação (F_m) em moles/s.

$$\frac{d}{M} = \frac{0,7812 \text{ g/ml}}{60,10 \text{ g/mol}} = 1,2998 \times 10^{-2} \text{ (moles/ml)}$$

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

$$F_m \text{ (moles/s)} = \frac{F \text{ (ml/h)} \times 1,2998 \times 10^{-2} \text{ (moles/ml)}}{3600 \text{ s/h}}$$

$$F_m = F \times 3,6106 \times 10^{-6} \text{ (moles/s)}$$

- b) Cálculo do número de moles de hidrogênio a 25 °C (298K). Mas, nas CNTP, 1 mol de H_2 possui 22,4 litros de H_2 a 273 K então

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad 22,4 \text{ l} / V_2 = 273 \text{ K} / 298 \text{ K} \Rightarrow V_2 = 24,45 \text{ l}$$

Se 1 mol de H_2 a 25 °C \rightarrow 24,45 l de H_2

então n (moles) de $\text{H}_2 \rightarrow V \text{ (ml)} \times 10^{-3} \text{ l de } \text{H}_2$

$$e \quad n = \frac{V \text{ (ml)} \times 10^{-3}}{24,45 \text{ l}} \text{ moles de } \text{H}_2$$

- c) Cálculo da conversão percentual X(%) do isopropanol em função da taxa de evolução do gás hidrogênio.

A estequiometria da reação acima indica uma relação de 1 mol de isopropanol para 1 mol de hidrogênio e 1 mol de acetona formada, portanto, a capacidade de conversão da desidrogenação do isopropanol é igual a capacidade de formação do hidrogênio. Então, a conversão do isopropanol será calculada a partir do número de moles de hidrogênio formado durante a reação.

A conversão do isopropanol é calculada como:

$$X(\%) = \frac{\text{número de moles do isopropanol reagido/s}}{\text{número de moles do isopropanol inicial/s}} \times 100\%$$

O número de moles do isopropanol reagido/s é igual a

$$\frac{V(\text{ml}) \times 10^{-3}/24,45 \text{ l}}{t(\text{s})} \text{ moles de H}_2$$

e o número de moles do isopropanol inicial/s, será igual ao fluxo de alimentação (Fm) em moles/s, ou seja,

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

$$\text{Portanto, } X(\%) = \frac{V(\text{ml}) \times 10^{-3}/24,45 \text{ l} \times 100\%}{t(\text{s}) \times F(\text{ml/h}) \times 3,61 \times 10^{-6}}$$

$$X(\%) = \frac{1132,6954 \times V(\text{ml})}{F(\text{ml/h}) \times t(\text{s})}$$

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

$$v(\text{moles.h}^{-1} \times g_{\text{cat}}^{-1}) = \frac{F(\text{ml/h}) \times 1,2998 \times 10^{-2} (\text{moles/ml}) \times X(\%)}{100\% \times W(\text{g})}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J. R. & BOUDART, M. *Catalysis Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlim, 2-3, 1984.
- BALANDIN, A. A. *Advances in catalysis*. X:96, 1958. apud CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- BALÁZ, P. Influence of thermal activation of chalcopyrite on activity and selectivity of catalytic decomposition of isopropyl alcohol. *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 36, nº 2, 287-293, 1988.
- BASTOS, M. M. *Preparação e atividade catalítica de catalisadores de Cr₂O₃:ZnO a reação de desidrogenação do isopropanol*. Dissertação de mestrado, DEQ, UFPB, 1989.
- BAUMGARTNER, J. B. *Influência dos métodos de preparação de catalisadores ZnO/CuO na desidrogenação catalítica do isopropanol*. Dissertação de mestrado, DEQ, UFPB, 1985.
- BEKAURI, N. G. *Tr. Cruz Politech. Inst.* 5: 152, 1970; CA 75, 88168 t. apud CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- BORUNOVA, N. N. *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim*, 10 : 1845, 1965; CA 64, 1947 d. apud CIOLA R. *Fundamentos da catálise*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- BUENO, A. & BUENO, J. M. C. *Estudo da preparação e caracterização dos catalisadores de Cu na transformação do etanol*. Anais do 6º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 338-347, 1991.

- CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea.** São Carlos, UFSCar, 1987.
- CARVALHO, M. C. N. A.; SCHMAL, M.; FRETY, R. & SCHITINE, W.
Catalisadores de nióbio para desidrogenação de etanol. Anais do 4º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Canela(RS), 557-568, 1987.
- CHENG O SUN. Hua Hsueh Hsueh Pao, 31(1): 7, 1965; CA 63, 454 h. apud CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- CIOLA, R. Tese de doutoramento, FFCL-USP, 1961. apud CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.**, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- CIOLA, R. & MOURE, G. T. **Desidrogenação e esterificação do etanol.** Anais do 2º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, São Paulo, 301-317, 1983.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- CIOLA, R. Ind. Eng. Chem.,49 : 1789, 1957. apud CIOLA, R. **Fundamentos da**, 1981.
- CONSTABLE, F. H. Proc. Roy. Soc., A 108 : 355, 1925. apud CIOLA, R. **Fundamentos da.....**, 1981.
- CORRIGAN, T. E. **Interpretation of Kinetic Data-I.** Chemical Engineering, 61, 199-104, 1955.
- DANIEL, C. Indian J. Chem., 6: 645, 1968, CA 70, 37085 c. apud CIOLA, R. **Fundamentos da.....**,1981.
- DAVIS, B. H. **Catalytic conversion of alcohols - VI. Selectivity of indium oxide.** Journal of catalysis, 52, 435-444, 1978.

- DAVIS, B. H. & GANESAN, P. Catalytic conversion of alcohols. 11. Influence of preparation and pretreatment on the selectivity of zircônia. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., vol. 18, nº 3, 1979.
- DAVIS, B. H. & VENUTO, P. B., J. Catal., 13, 100, 1969. apud DAVIS, B. H. Catalytic conversion of alcohols-VI. Selectivity of....., 1978.
- DUNBAR, R. E. & ARNOLD, M. R. Catalytic dehydrogenation of primary and secondary alcohols with copper-chromium oxide. J. Org. Chem., 10, 501-504, 1945.
- EMMETT, P. H. Catalysis then and now. Franklin Publ., 1965, p. 232 e ss. apud CIOLA, R. Fundamentos da, 1981.
- FIGUEIREDO, J. L. & RIBEIRO, F. R. Catálise heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- FRIDMAN, V. Z.; BEDINA, L. N. & PETROV, I. Ya. Catalytic properties and structure of copper-chromium catalysts for the dehydrogenation of ciclohexanol. Kinetica i Kataliz, vol. 29, nº 3, 621-625, 1988.
- FROLICH, P. K. et alli. Ind. Eng. Chem., 21, 109, 1929. apud KLIER, K. Methanol synthesis. Advances in catalysis, vol.31, 1982.
- GARCIA DE LA BANDA, J. F.; ORLANDINI, G. K. & AGUDO, A. L. An Real Soc. Espan. Fis. Quim., Madri, Ser. B, 62 : 91, 1966. apud CIOLA, R. Fundamentos da....., 1981.
- GONZALEZ, W. A.; LAM, Y. L.; BUFON, R. & FRETY, R. Catalisadores Ir/Nb₂O₅ - Influência da origem do suporte sobre as propriedades desidrogenantes. Anais do 6º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 160-168,1991.
- HALE, I., E. P. 427 631, 1935. apud CIOLA, R. Fundamentos da, 1981.

- HUFFMAN, J. R. & DODGE, B. F. Decomposition of methanol over catalysts composed of oxide zinc and chromium. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, nº 11, 1929.
- HUGHES, R. Deactivation of catalysts, Academic Press, London, 112, 1984. apud FERNANDES JUNIOR, V. J. & ARAÚJO, A. S. Estudo de regeneração da zeólita H-Y coqueada via cinética termogravimétrica integral por múltiplas taxas de aquecimento. *Anais do 6º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 050-059, 1991.*
- IIMURA, A.; INONE, Y. & YASUMORI, I.; *Bull. Chem. Soc. j.p.m.*, 56, 2203-2207, 1983. apud SAKAMOTO, R. G. et alli Efeito do cobre no catalisador cobre/cromo. *Anais do 3º seminário de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 240-252, 1985.*
- IPATIEFF, V. N.; *Ber.*, 34, 3579 e 9595, 1901. apud CIOLA, R. *Fundamentos da*, 1981.
- IPATIEFF, V. N. *Catalytic reactions at high pressure and temperatures.* Nova York, Macmillan, 1935. apud CIOLA, R. *Fundamentos da.....*, 1981.
- KRAUS, M.; ZITNY, Z.; MIHAJLOVA, D. & ANDREEU, A. Active centres on chromium oxide-zinc oxide catalysts for dehydrogenation. *Collection czechoslov chem. commum*, vol. 41, 1978.
- KRYLOV, O. V. *Catalysis by Nonmetals.* New York and London, Academic Press, 1970.
- LANA, I. G. D.; VASUDEVA, K. & ROBINSON, D. B.; *Journal of catalysis*, 6 : 100, 1966. apud CIOLA, R. *Fundamentos da.....*, 1981.
- LE PAGE, J. F. et alli *Applied Heterogeneous catalysis* Éditions Technip - Paris, 1987.
- LE PAGE, J. F. et alli *L'oxydation totale du méthanal em formol.* In: - *Catalyse de contact.* Paris, Éditions Technip, 1978.

MANUAL DE CATÁLISE, Rio de Janeiro, IBP/CC. 14-20, 1984.

MARTINS, R. L.; FIGUEIREDO, C. M. C. & FARO JUNIOR, A. C. Estudo da influência de temperatura de calcinação de aluminas na reação de desidratação do etanol. Anais do 1º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Rio de Janeiro(RJ), 284-298, 1981.

MENDES, M. J.; JORDÃO, E. & GUIMARÃES. P. R. B. Estudo da Interação metal-suporte em catalisadores a base de paládio. Anais do 6º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 152-159, 1991.

MENON, P. G.; Journal of molecular catalysis, 59, 207-220,1990. apud FERNANDES JUNIOR, V. J. & ARAÚJO, A. S. Estudo de regeneração....., 1991.

MITSUBISHI. Petroleum Co. Brit. 970835, CA 61, 13240 e, 1964. apud CIOLA, R. Fundamentos da, 1981.

MOLSTAD, M. C. & DODGE, B. F. Zinc oxide-chromium oxide catalysts for methanol synthesis. Yale University New Haven, Comm. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 27, nº 2, 1935.

MUKHLYONOV, I. P.; AVERBUKH, A.; TUMARKINA, E. & FURMER, I. The Theoretical foundations of chemical technology. Mir Publishers Moscow, 235-238, 1979.

PEPE, F.; ANGELETTI, C.; DE ROSSI, S. & LO JACONO, M. Catalytic behavior and surface chemistry of copper/alumina catalysts for isopropanol decomposition. Journal of catalysis, 91, 69-77, 1985.

PEREIRA, S. E. C. & COIFMAN, P. K. Estudo de catalisadores à base de molibdato de ferro empregados na oxidação do etanol. Anais 4º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Canela(RS), 226-236, 1987.

PERNICONE, N. et alli Catalytic activity of pure MoO₃ and of mixtures of MoO₃ with trivalent metal molybdates in the oxidation of CH₃OH to CH₂O. In: International

- Congress on Catalysis, 4^o, Moscou, 366-383, 1968. apud PEREIRA, S. E. C. & COIFMAN, P. K. Estudo de catalisadores....., 1987.
- PINES, H. & MANASSEN, J. Advances in catal., 16, 49, 1966. apud CIOLA, R. Fundamentos da, 1981.
- RAMASWAMY, A. V.; J. Ind. Chem. Soc., 48 : 145, 1971; CA 74, 130843 r. apud CIOLA, R. Fundamentos da....., 1981.
- RAVI, S. & RAGHUNATHAN, T. S. Dehydrogenation of Butan-2-ol on zinc oxide catalyst: A continuous stirred tank reactor study. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2050-2055, 1988.
- RICHTER, M. & OHLMANN, G. Influence of Cr loading on the catalytic properties of CrO₃/SiO₂ catalysts in 2-propanol conversion. React. Kinet. Catal. Lett., vol. 29, n^o 1, 211-218, 1985.
- RONCOLATTO, R. E.; CARDOSO, D. & BUENO, J. M. C. Reações do etanol sobre óxido de magnésio. Anais do 3^o seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 312-324, 1985.
- SABATIER, P. & SENDERENS, J. B. Compte Rendu, 136: 738, 1903. apud CIOLA, R. Fundamentos da, 1981.
- SAKAMOTO, R. G.; GARBIM, F.F. & SCHMALL, M. Efeito do cobre no catalisador cobre/cromo. Anais do 3^o seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, Salvador(BA), 240-252, 1985.
- SAUNDERS, W. H. & COCKERILL, A. F. Mechanisms of elimination reactions. John Wiley & Sons, New York, 221, 1973.
- SCHMAL, M. Preparação de catalisadores. Curso especial de catalisadores metálicos, COPPE/UFRJ, 1989.

- SILVA, A. M. Efeito difusivo externo sobre a atividade catalítica dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Dissertação de mestrado, DEQ, UFPB, 1990.
- SILVA, V. S. Atividade catalítica de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na desidrogenação do isopropanol. Dissertação de mestrado, DEQ, UFPB, 1992.
- SMITH & HAWH Behavior of zinc oxide and zinc oxide-chromium oxide catalysts in the decomposition and synthesis of methanol. J. Phys. Chem., 32, 420, 1928. apud STORCH, H. H. Journal Physis Chem, 32, 1743, 1982.
- STILES, A. B. Catalyst supports and supported catalysts. Butterworth Publishers, USA, 1987.
- TAUSTER, S. J. et alli (1981) apud WACHS, I. E.; SALEH, R. Y.; CHAN, S. S. & CHERSICH, C. Supporting the catalysts. Chemtech, 756-761, 1985.
- TRAÍNA, F. A produção industrial de formaldeído. O processo com catalisador a base de óxidos: propriedades, preparação e desativação do catalisador. Anais do 2º seminário brasileiro de catálise, IBP/CC, São Paulo, 467-493, 1983.
- VOLKENSTEIN, F. apud PANCHENKOV, G. M. & LEBEDEV, V. P. Chemical kinetics and catalysis. Mir Publishers Moscow, 1976.
- YURIEVA, T. M. Methods to affect catalytic properties of low temperature transition metal oxides. React. Kinet. Catal. Lett., vol.29, nº 1, 49-54, 1985.
- ZNABROVA, G. M. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 133: 1375, 1960; CA 1748 h. apud CIOLA, R. Fundamentos da, 1981.