

MARCUS MEIRA BASTOS

PREPARAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE CATALISADORES DE
 $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL.

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

Área de Concentração: Operações e Processos

Dr. RAMDAYAL SWARNAKAR

- Orientador -

Dr. MICHEL F. FOSSY

- Co-Orientador -

Campina Grande

Maio-1989



B327p

Bastos, Marcus Meira

Preparação e atividade catalítica de catalizadores de Cr₂O₃ : ZnO na reação de desidrogenação do isopropanol / Marcus Meira Bastos. - Campina Grande, 1989.

117 f. : il.

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

1. Isopropanol - 2. Catalisadores 3. Germinação 4. Dissertação I. Swarnakar, Ramdayal, Dr. II. Fossy, Michel Francois, Dr. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB) IV. Título

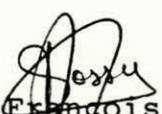
CDU 66.094.25(043)

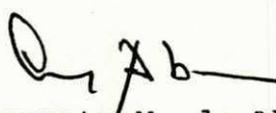
PREPARAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$

NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 DE JUNHO/1989


Ramdayal Swarnakar
PROFESSOR ORIENTADOR


Michel François Fossy
PROFESSOR CO-ORIENTADOR


Cesar Augusto M. de Abreu
COMPONENTE DA BANCA


Severino Emerenciano de Sousa
COMPONENTE DA BANCA

Campina Grande - Paraíba
junho de 1989

DEDICATÓRIA

A meus pais, WILMAR (in memorian) e CARMÉLIA,
pelo amor e dedicação na construção de mi-
nha vida.

A CLAUDIA, minha esposa e a DANILO.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ramdayal Swarnakar pela dedicada e segura orientação, além da grande amizade ao longo deste trabalho.

Ao Professor Dr. Michel François Fossy, Coordenador do Projeto de Catálise do DEQ/CCT/UFPB, pelo apoio neste trabalho e co-orientação.

À Professora Dr^a Odélsia L.S. de Alsina, pelo exemplo de trabalho, incentivo e dedicação.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Professor Dr. Kepler B. França.

Ao CEPED-SELAB, nas pessoas do Sr. Pedro Linhares - Coordenador e Launora Melo França-Geóloga, pelas análises de composição química e difração de Raio-X dos catalisadores.

Ao CEPED-PROQUIM, Grupo de Catálise na pessoa de Francisco Eduardo Silva, pelas análises de área específica dos catalisadores.

"A todos aqueles que me orientaram e sempre acreditaram em mim"

ABSTRACT

A synergetic increase of the catalytic activity of the chromium and zinc mixed oxides, of 40 to 60% atomic composition of chromium, has been reported in the literature for the dehydrogenation of isopropanol reaction and 4:1 atomic composition for the methanol synthesis.

It was observed by Baumgartner that the better conversion of isopropanol results were presented by the catalyst sample of CuO:ZnO obtained by the method of solvent evaporation.

In the present work it was decided to study the catalytic activity of the binary Cr₂O₃:ZnO for the model reaction of isopropanol deshydrogenation. The main objectives were following:

- Preparation of catalyst samples by the solvent evaporation method of the Cr₂O₃:ZnO system of the atomic compositions; 00:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10 and 100:00.

- Catalyst samples characterisations for chemical composition, specific surface area and X-ray diffraction analysis.

- Catalytic activity determination of the prepared samples and to study the influences of the factors: catalyst mass, reactant feed velocity, reaction temperature ,.

partial pressure of the acetone in the feed and the duration of the reaction, on the most active sample.

The $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ sample of 40:60 atomic composition was found to have highest activity per gram of the catalyst. The external diffusion effect has been observed, that should have influenced the apparent energy of activation. The isopropanol conversion decreased (from 65 to 15%) with the increase of the reactant feed velocity (8,0 to 60.0 ml/h) and increased (from 15 to 50%) with the increase of the reaction temperature (300 to 370°C). The percent conversion and the selectivity remained constant for continuous operation of 40 hours. The presence of acetone, one of the reaction products, in the feed decreased the reaction velocity. The specific surface areas of the catalyst samples increased from 2 to 46 m^2/g , with the percentage increase of the chromium. The X-ray diffraction results indicated the presence of a new phase, the zinc chromite ($\text{Zn Cr}_2\text{O}_4$), considered to be inert for isopropanol dehydrogenation and a good crystalline phase of the catalysts. Using the experimental data it is observed that the reaction is of 1st order, according to the classic model of the reaction order.

RESUMO

Na literatura tem sido relatado o aumento sinergético da atividade catalítica dos óxidos mixtos de cromo e zinco na composição atômica de 40 a 60% de cromo como catalisadores para a reação de desidrogenação do isopropanol e na composição atômica 1:4 para síntese de metanol.

Baumgartner determinou que o método de preparação para o binário CuO:ZnO que apresentou melhores resultados de conversão do isopropanol, foi o de evaporação do solvente.

No presente trabalho decidiu-se estudar a atividade catalítica do binário Cr_2O_3 :ZnO na reação modelo de desidrogenação do isopropanol. Os principais objetivos foram:

- Preparar catalisadores pelo método de evaporação do solvente do sistema Cr_2O_3 :ZnO nas composições atômicas 00:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10 e 100:00.

- Caracterizar as amostras dos catalisadores por análise da composição química, área específica e difração de Raio-X.

- Avaliar a atividade catalítica das amostras preparadas, dentre as quais, com o catalisador de maior atividade estudar a influência de fatores como: massa de catalisador, fluxo de alimentação, temperatura da reação, pressão

parcial da acetona na alimentação e tempo de reação.

A composição atômica 40:60 de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ apresentou a maior atividade catalítica por grama de catalisador. Foi observado efeito de difusão externa, o qual deve influenciar no valor da energia de ativação aparente. Houve diminuição na conversão do isopropanol (de 65 a 15%), com o aumento do fluxo de alimentação (8,0 a 60,0 ml/h), e aumento (de 15 a 50%) com o aumento da temperatura de reação (300 a 370°C). Durante 40 horas ininterruptas de operação a conversão percentual e a seletividade se mantiveram constante. A presença da acetona, um dos produtos da reação, na alimentação provoca uma diminuição da velocidade de reação. Os catalisadores apresentaram um aumento da área específica, de 2 a 46 m²/g de catalisador, com o aumento da percentagem de cromo. Os resultados dos difratogramas indicaram a presença de uma nova fase, o cromito de zinco ($\text{Zn Cr}_2\text{O}_4$), considerada fase inerte para desidrogenação do isopropanol, e de uma boa fase cristalina dos catalisadores. Empregando os dados experimentais foi observado uma reação de 1ª ordem, segundo o modelo clássico de ordem de reação.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	IV
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	05
2.1 - Atividade catalítica e óxidos metálicos	05
2.2 - Fatores que influenciam a atividade de um catalisador heterogêneo.....	09
2.3 - Preparação de catalisadores óxidos metá- licos.....	12
2.4 - Caracterização de catalisadores hetero- gêneos.....	15
2.5 - Catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	19
2.6 - Mecanismos de desidrogenação de Alcoois	24
2.7 - Teste de modelos cinéticos-ordem de rea- ção.....	28
3. SISTEMA E MÉTODO EXPERIMENTAL	31
3.1 - Sistema experimental.....	31
3.1.1 - Reator.....	31

3.1.2 - Sistema de Alimentação	32
3.1.3 - Sistema de Medição, Registro e controle da temperatura.....	33
3.1.4 - Coleta e medida dos produtos.....	33
3.1.5 - Material utilizado.....	33
3.2 - Método Experimental.....	34
3.2.1 - Preparação dos catalisadores.....	34
3.2.2 - Planejamento dos ensaios de atividade dos catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$	36
3.2.2.1 - Composição de catalisadores.	37
3.2.2.2 - Massa de catalisador.....	38
3.2.2.3 - Fluxo de alimentação de isopropanol.....	38
3.2.2.4 - Temperatura de reação.....	39
3.2.2.5 - Pressão parcial da acetona na ali	

mentação de iso	
propanol.....	40
3.2.2.6 - Tempo de Reação	41
3.2.3 - Análise dos produtos conden-	
sáveis pelo método de cromo-	
tografia gasosa para seleti-	
vidade.....	41
3.2.4 - Medida da taxa do produto hi	
drogêneo gasoso.....	42
3.2.5 - Caracterização dos catalisa-	
dores.....	43
3.2.5.1 - Análise da compo	
sição química...	43
3.2.5.2 - Medida da área es	
pecífica pelo me-	
todo volumétrico	
da adsorção do N ₂	43
3.2.5.3 - Difração de Raio-X	44
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	46
4.1 - Influência da composição do catalisador	
Cr ₂ O ₃ :ZnO.....	46
4.2 - Efeito de difusão externa.....	48
4.3 - Influência do fluxo de alimentação de	
isopropanol.....	49

4.4 - Efeito da temperatura de reação	50
4.5 - Influência da pressão parcial da acetona na alimentação.....	51
4.6 - Influência do tempo de reação...	52
4.7 - Modelo clássico para teste de 1 ^a ordem de reação.....	52
4.8 - Seletividade.....	53
4.9 - Área específica pelo método volumétrico de adsorção de nitrogênio	54
4.10- Análise por difração de Raio-X....	55
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	57
5.1- Conclusões.....	57
5.2- Sugestões.....	59
TABELAS	60
FIGURAS	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
APÊNDICE I	112
APÊNDICE II	115

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em uma hora de reação, para as composições preparadas do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, em proporção atômica de Cr:Zn.

TABELA II - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, a vários valores do fator tempo (W/F), para 1,2 e 3 gramas de catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$.

TABELA III - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, a diversos fluxos de alimentação de isopropanol, a várias temperaturas.

TABELA IV - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função da temperatura e a vários fluxos de alimentação do isopropanol.

TABELA V - Velocidade de desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função da fração molar da acetona.

TABELA VI - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função do tempo de reação.

TABELA VII- Velocidade de desidrogenação do isopropanol ($X/(W/F)$), baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função do fator tempo (W/F).

TABELA VIII- Velocidade inicial de desidrogenação do isopropanol em função da temperatura, a partir da figura 9, para cálculo da energia de ativação.

TABELA IX - Teste da 1ª ordem de reação de acordo com o modelo clássico (17) para desidrogenação do isopropanol.

TABELA X - Condições das reações cujos produtos foram submetidos à cromatografia gasosa. Os respectivos cromatogramas são apresentados nas figuras 16 a 45.

TABELA XI - Resultados das medidas de área específica efetuadas em catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ através da adsorção de N_2 .

TABELA XII- Análise dos catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ por Difração de Raio-X. Dados relativos as distâncias interplanares (d , em $\hat{\text{a}}\text{ngstroms}$) e das intensidades relativas (I/I_0).

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Esquema do sistema de reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo.
- FIGURA 2 - Reator de leito fixo com fluxo contínuo
- FIGURA 3 - Condensador
- FIGURA 4 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em uma hora de reação, para cada uma das onze amostras preparadas do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$
- FIGURA 5 - Influência da composição do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, em proporção atômica de Cr:Zn, sobre a conversão da desidrogenação do isopropanol.
- FIGURA 6 - Efeito do fator tempo (W/F) sobre a conversão da desidrogenação do isopropanol para 1,2 e 3 gramas de catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60. Teste de difusão de filme (transporte de massa interfase).

FIGURA 7 - Influência do fluxo de alimentação sobre a conversão da desidrogenação do isopropanol a várias temperaturas.

FIGURA 8 - Influência da temperatura de reação sobre a conversão percentual da desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 9 - Influência da fração molar da acetona na alimentação do isopropanol sobre a velocidade de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 10 - Influência do tempo de reação sobre a atividade do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60, na reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 11 - Influência do fator tempo (W/F) sobre a velocidade de reação de desidrogenação do isopropanol. Determinação das velocidades iniciais (V_i)

FIGURA 12 - Gráfico de Arrhenius para desidrogenação do isopropanol em catalisador de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60.

FIGURA 13 - Modelo clássico para teste 1.^a ordem de reação.

FIGURA 14 - Cromatograma padrão das substâncias acetona, isopropanol e água, respectivamente.

FIGURA 15 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 16 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 17 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 18 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 19 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 20 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol

FIGURA 21 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 22 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 23 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

FIGURA 24 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 30:70

FIGURA 25 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60

FIGURA 26 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 50:50

FIGURA 27 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 60:40

FIGURA 28 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 70:30.

1 INTRODUÇÃO

A desidrogenação catalítica de álcoois é de grande importância industrial, decorrente das aplicações dos aldeídos e cetonas que são obtidos por este processo. A indústria petroquímica produz uma série de álcoois, entre os quais o metanol, etanol, isopropanol, butanol secundário, amílico secundário, ciclohexanol e outros (1), que constituem matéria-prima para fabricação de aldeídos e cetonas correspondentes.

Uma grande série de catalisadores foram descritos a partir da época do trabalho pioneiro efetuado por Ipatieff (1) em 1901, o qual teve o mérito de descobrir a desidrogenação catalítica e de elaborar catalisadores que ainda são largamente empregados. Em seu estudo Ipatieff (2,3) utilizou como substrato os álcoois metílico, etílico, isobutílico e isoamílico, usando ferro como catalisador, a temperatura entre 560 e 700°C. Ele também verificou que o zinco e suas ligas com cobre e óxido de cobre são ótimos catalisadores para desidrogenação. Sabatier e Senderens (4) sugeriram o cobre.

Os catalisadores de desidrogenação de álcoois são geralmente óxidos metálicos facilmente reduzíveis ou os respectivos metais (1). Na prática industrial a desidrogenação catalítica de álcoois, por exemplo, do isopropanol

em acetona, se tem usado como catalisadores óxido de zinco e suas ligas, cobre metálico e óxido de cobre (5) (o mais largamente usado tanto na forma de liga, como em combinação com outros óxidos), como também óxido de cromo. Estes unidos como sistemas binários ou ternários ou acoplados a metais como cobalto, níquel e outros (1,6). Ainda também é usado na forma suportada, com sílica, asbestos ou alumina (1). Porém, a alumina não é um suporte apropriado pois induz a desidratação para olefinas (7).

Quando se desidrogena álcoois secundários para preparar cetonas, não há, em geral, formação de produtos secundários, como no caso de desidrogenação de álcoois primários, contudo se observa uma diminuição no rendimento e uma abreviação da duração do catalisador se a operação for conduzida para altas taxas por passo (8).

As condições de reação de desidrogenação de álcoois são de 250 a 400°C em pressão atmosférica. A velocidade espacial varia com o álcool e o catalisador, porém, está usualmente no limite de 2 a 5h⁻¹. A conversão é em média de 50% por corrida (7).

Embora a reação seja fortemente endotérmica o calor de reação é usualmente compensado por um pré-aquecimento do reagente, carregando este para um reator de leito fixo adiabático. Por esta razão, bem como para manter um baixo gradiente de pressão, o leito catalítico é de espessura fina e de grande secção (9).

A reação de desidrogenação do isopropanol é muito usada como reação modelo, principalmente para se fazer testes catalíticos. Tem sido também usada como uma maneira de se avaliar a basicidade de catalisadores (10).

Para síntese e decomposição de metanol encontramos uma vasta literatura utilizando catalisadores mixtos de óxido de zinco e cromo. Já para a desidrogenação do isopropanol não ocorre o mesmo. Também pouco se estudou sobre os fatores que influenciam a atividade catalítica do binário óxido de zinco e óxido de cromo, como: fluxo de alimentação, temperatura de reação.

O Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, envolvido na área de alcoolquímica, mais precisamente em síntese de metanol, vem realizando pesquisas em catalisadores óxidos binários, usando como reação modelo desidrogenação do isopropanol.

Baumgartner, J.B. (11) estudou a influência dos métodos de preparação de catalisadores ZnO/CuO na desidrogenação do isopropanol e determinou que os catalisadores de melhor comportamento foram preparados pelo método de evaporação do solvente.

No presente trabalho decidiu-se estudar a atividade catalítica dos óxidos mixtos de zinco e cromo, já que este sistema é citado na literatura como um importante catalisador para desidrogenação de álcoois.

Para preparação dos catalisadores mixtos de óxidos de cromo e zinco, nas várias composições pré-estabelecidas e programadas, foi escolhido o método de evaporação de solvente, razões pelas quais já foram mencionadas em parágrafos anteriores.

Sendo assim, estuda-se em um reator tubular contínuo de leito fixo, à pressão atmosférica, a influência de fatores como:

- Composição do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$
- Massa do catalisador
- Fluxo de alimentação do isopropanol
- Temperatura de reação
- Pressão parcial da acetona na alimentação do isopropanol
- Tempo de reação

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Atividade Catalítica e Óxidos Metálicos

Quando se vai avaliar a viabilidade de um projeto catalítico, a atividade e a seletividade são as propriedades que mais se destacam em última análise. A atividade catalítica expressa em termos de taxa de conversão e a seletividade em termos de rendimento (12). Ambas são avaliadas por meio de testes cinéticos comparativos.

A atividade de um catalisador refere-se a velocidade a qual acelera uma dada reação química para se chegar ao equilíbrio químico. Na prática, a atividade catalítica está ligada diretamente à quantidade de catalisador usado para se atingir certas taxas de conversão em determinadas condições de reação, pré-fixadas. seja a reação $A \xrightarrow{\text{Cat.}} B$, a atividade específica do catalisador de massa m é dada pela velocidade específica de desaparecimento de A , r_m , definido por:

$$r_m = - \frac{1}{m} \frac{dn_A}{dt}$$

onde, n_A é o número de moles de A e t é o tempo.

A seletividade varia usualmente com a pressão, temperatura, composição do reagente, grau de extensão e natureza do catalisador, contudo, só se deve referir a seletividade em condições específicas. A seletividade é determinada pela funcionalidade do catalisador. Por exemplo,

na decomposição de álcoois, o cobre provoca a desidrogenação e a alumina a desidratação, este porque adsorve água e aquele por adsorver hidrogênio (13). Seja as reações paralelas $A \rightarrow B$ e $2A \rightarrow C$. A seletividade de B e C será dada por:

$$S_B = \frac{dn_B}{dt} / - \frac{dn_A}{dt} \quad \text{e} \quad S_C = 2 \frac{dn_C}{dt} / - \frac{dn_A}{dt}$$

e n_A , n_B e n_C número de moles de A, B e C, respectivamente.

Os catalisadores sólidos, em geral, possuem superfície não uniforme ou heterogênea, onde suas propriedades químicas e físicas variam de acordo com a situação da superfície; por isso, nem toda superfície é efetiva para uma reação. Existem localizações específicas no catalisador denominadas de "sítios ativos", nos quais o reagente é adsorvido e transformado em produto (14). Os sítios ativos de um mesmo catalisador não são energeticamente homogêneos e muito contribuem para a especificidade da reação, pois um sítio ativo para uma reação, não necessariamente, deva ser para uma segunda reação.

Apesar da atividade aumentar com o aumento da superfície, porém não é diretamente proporcional, pois irá depender da estrutura física do catalisador, já que nem toda superfície é quimicamente ativa.

É difícil identificar a verdadeira identidade estrutural de um sítio ativo (14). Às vezes ele pode ser um aglomerado de átomos vizinhos na superfície do catalisador.

Durante uma reação o catalisador é desativado e precisa ser reconstituído. Esta regeneração pode alterar sua identidade e o número de sítios, bem como a natureza da superfície, provocando alterações na atividade. Isto contribui para dificultar a reprodutibilidade da conversão em testes catalíticos.

Uma medida básica da atividade catalítica é o número de moléculas que reagem por sítio por unidade de tempo, mas é limitada pela difícil determinação do verdadeiro número de sítios ativos (14). Em geral é mais fácil medir para catalisadores metálicos, visto que, técnicas como a quimissorção são úteis para medir a área superficial exposta.

A atividade catalítica dos óxidos metálicos está estreitamente relacionada com sua condutividade elétrica (15). Sendo assim, o fato do óxido ser semicondutor ou não condutor contribui para as características de suas propriedades catalíticas. Os óxidos semicondutores compreendem os metais de transição e os não condutores os outros metais, especialmente o alumínio e o silício (16).

Os óxidos semicondutores podem adquirir com certa facilidade diferentes estados de oxidação. Essa propriedade lhes permite ceder ou receber elétrons, conferindo-lhes uma certa condutividade e atividade catalítica em determinadas reações.

A maioria dos óxidos metálicos estequiométricos são não condutores, porém podem transformar-se em condutores

elétricos: Uns, pelo aumento da temperatura, onde os elétrons se distribuem em vários níveis de energia, outros, se alterada ligeiramente a estequiometria, pela inclusão de íons estranhos ou produzindo vacâncias na estrutura (16).

Os óxidos não estequiométricos, os quais possuem excesso ou déficit de um dos íons componentes, manifestam propriedades de semicondutância através do movimento de cargas negativas (são os semicondutores do tipo-n) ou através de migração de cargas positivas adicionais, chamadas vacâncias ou buracos positivos (semicondutores do tipo-p). Em ambos os casos, seja por excitação dos átomos intersticiais ou por energia térmica ou radiante (15, 16).

A presença de átomos ou íons estranhos chamados impurezas, dá origem à semicondutância. As impurezas devem ter valências distintas da estrutura de origem para causar uma mudança de carga de alguns íons. A presença de impurezas em catalisadores óxidos com semicondutância do tipo-p, como por exemplo Cr^{+3} em Ni^{+2} , diminui a condutividade, pois os íons Cr^{+3} ocuparam as vacâncias reduzindo o Ni^{+3} . Em outro caso, no estudo de uma mesma reação sobre óxido de zinco, catalisador de semicondutância do tipo-n, com igual tipo de impurezas, mostra resultados inversos. A presença de Cr^{+3} aumenta a condutividade e diminui a energia de ativação. Este comportamento indica que a abundância de elétrons favorece a reação e o passo determinante é a retirada de um elétron por parte do oxigênio na superfície para formar O^- (16).

Por outro lado, os catalisadores óxidos metálicos isolantes ou não condutores não variam seu estado de oxidação, e com isso apresentam propriedades catalíticas ácido-base de superfície, e dependem tanto do elemento químico envolvido como dos fatores de empacotamento dos íons na rede cristalina, condições de preparação (15,16). Os sítios ácidos podem ser do tipo de Bronsted ou sítios de Lewis.

2.2 - Fatores que influenciam a atividade de um Catalisador Heterogêneo.

Muitos fatores influenciam a atividade de um catalisador heterogêneo, tais como: método de preparação, tratamento anterior, área superficial, temperatura, concentração dos reagentes e produtos, composição do catalisador, geometria de empacotamento, grau de subdivisão. Destes fatores, os dois últimos são talvez os menos estudados, porém são de vital importância na catálise heterogênea (17,18). Um estudo da literatura revela um grande avanço sobre eles nos últimos anos.

Para se obter informações sobre a influência destes fatores não é simples como pode parecer. A principal dificuldade está em manter as outras variáveis constantes enquanto se estuda uma delas. Principalmente quando se trabalha com parâmetros de altos valores, como alta temperatura, geralmente utilizado em reações catalíticas, cujo

controle é difícil de permanecer num limite estreito.

A maior parte das reações catalíticas são acompanhadas por reações paralelas que prejudicam a evolução da atividade catalítica e dificultam a otimização das variáveis que afetam diretamente a seletividade.

A atividade, como também a forma física do catalisador podem mudar após o uso; por instantes grânulos podem desintegrar-se. A perda da atividade pode, a princípio, ser compensada pelo aumento da temperatura, porém prejudica a seletividade (17). Estes fatores impedem a obtenção de dados seguros e dificultam a reprodutibilidade dos dados cinéticos da reação.

Alguns pesquisadores acham considerável a forma de empacotamento do catalisador. Kiprianov e Kusner (19) afirmam que um leito fino com grande secção dá melhores rendimentos, influência na velocidade de transferência de calor, facilitando a dissipação de calor em reações exotérmicas.

A variação da velocidade de fluxo de alimentação afeta diretamente e principalmente o tempo de residência. Evidentemente a variação pode ser prevista pela cinética química. No caso de reações paralelas o tratamento matemático torna-se complicado. A velocidade de fluxo comumente expressa em termos de velocidade espacial, quando aumentada, influencia para o decréscimo da conversão.

Onde a área superficial do catalisador é realmente medida, a atividade é severamente proporcional à área de

contato do catalisador. Thiele (20) mostrou que a atividade de um poro granular catalítico, abaixo de um certo tamanho crítico, é proporcional ao seu volume, mas independe do tamanho da partícula. Se o tamanho da partícula é muito maior que o tamanho crítico, a atividade catalítica depende da área superficial externa total da partícula. Semelhante à velocidade espacial, um menor tamanho da partícula do catalisador tende para conduzir aproximadamente a um maior decréscimo da conversão da decomposição dos álcoois segundo Suen, Chien e Chu (17).

As reações sobre catalisadores sólidos envolve uma série de eventos, dentre eles, os processos de difusão externa e interna, no qual este se intensifica quando os catalisadores são porosos, onde a área interna representa mais de 99% da área do grão (21). Nestas reações o transporte interno e externo de massa ocorrem simultaneamente com a reação química, devido ao choque molecular, durante seu percurso nas paredes do catalisador, e, com isso, a concentração do reagente e a velocidade da reação varia ao longo do poro.

Os efeitos de difusão são minimizados pelo emprego de altas velocidades através do leito catalítico (22). Podemos testar estes efeitos, em um reator experimental, variando a velocidade de fluxo de alimentação e a massa do catalisador, e através do resultado da conversão verificar se a velocidade é afetada pelo transporte de massa inter-fase.

2.3 - Preparação de Catalisadores Óxidos Metálicos

A principal tarefa na preparação de catalisadores é controlar as propriedades físicas e químicas de maior importância para sua específica aplicação, pois as características de um catalisador podem variar consideravelmente, dependendo das condições e do método de preparação. Isto acontece devido às mudanças na natureza da interação entre os componentes do catalisador como: grau de dispersão, estrutura dos poros, variações cristalográficas e outros fatores que influenciam as reações catalíticas.

Na grande maioria dos casos, um catalisador, seja um metal ou um óxido metálico, raramente é usado na forma pura. Quase sempre são adicionados outros componentes ao metal ou ao óxido, com a finalidade de aumentar a estabilidade, sobretudo estabilidade térmica, como é o caso de promotores texturais, ou então aumentar a atividade catalítica do agente básico, os promotores estruturais.

O uso de catalisadores maciços, como metais, é inadequado não só em termos de custo, mas também em área superficial e atividade. Por esta razão, na grande maioria, os catalisadores metálicos ou ligas metálicas estão dispersos em um suporte, como alumina, sílica, carvão ativado, permitindo, assim, uma boa dispersão do agente catalítico, ou seja, para uma massa reduzida desse agente uma elevada área superficial. Contudo, existem casos em que o

suporte não atua de maneira puramente mecânica, e apresentam também por si só atividade catalítica, interage com o metal disperso e influencia na sua atividade catalítica.

Na fabricação de um catalisador, várias alternativas de produção são usualmente avaliadas, e o processo escolhido deve representar um balanço entre o custo de preparação e o grau ideal para o qual as propriedades químicas e físicas serão obtidas. Qualquer alternativa que atenda aos objetivos do processo pode ser usado como método de preparação. Os processos mais encontrados na literatura são:

- (i) método de precipitação
- (ii) método de impregnação

O primeiro envolve em seu estágio inicial a mistura de duas soluções que promoverá a precipitação de produtos insolúveis em água. Uma solução aquosa de um sal do metal do catalisador desejado e a outra o agente precipitante (solução aquosa de hidróxido de amônia ou carbonato de amônia). Um tratamento térmico posterior transforma esses precipitados em óxidos. Algumas vantagens do método de preparação por precipitação é que ele fornece mais mistura uniforme em uma escala molecular de vários ingredientes catalíticos, a distribuição da espécie ativa entre os grãos do catalisador é uniforme, e por último, o tamanho e a forma não são limitadas para a forma na qual o portador desejado é obtido. Também, um controle pode ser obtido sobre o

tamanho do poro e distribuição do tamanho do poro. A desvantagem do método de precipitação é que se dois ou mais compostos metálicos estão presentes, eles podem precipitar em diferentes velocidades ou em sequência muito distantes, com isso afetando a estrutura final do sólido. Quando dois ou mais componentes, seja catalisadores multicomponentes ou um suporte e o metal, denomina-se, particularmente, de co-precipitação.

O método da impregnação é considerado um dos melhores e mais fáceis dos métodos de preparação de catalisadores. Um suporte, usualmente poroso, é colocado em contato com a solução, usualmente aquosa, de um ou mais compostos metálicos. O suporte é então secado. O tamanho e a forma da partícula é igual à do suporte. A técnica de precipitação necessita de menos equipamentos, pois os passos de filtração e formação são eliminados e a lavagem pode não ser necessária. Este é o processo preferido em preparação de catalisadores suportados em metal nobre, pois é economicamente desejável para desenvolver o metal em uma forma finamente dividida quando possível. Os metais nobres estão presentes em um por cento (1%) do peso total.

Outros métodos utilizados são o da evaporação do solvente e da mistura mecânica, este usado quando existe dificuldade de solubilizar os constituintes do catalisador. A interação da mistura pode ser aperfeiçoada com um tratamento térmico adequado, proporcionando difusão térmica e reação no estado sólido.

O método da evaporação do solvente consiste em preparar uma solução aquosa de um ou mais sais dos metais dos catalisadores desejados, seguido de subsequentes evaporações e tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos utilizados na preparação dos catalisadores envolvem: secagem, calcinação e ativação. Neste último o catalisador é convertido para uma forma mais ativa através de mudanças físicas e químicas (11,23).

2.4 - Caracterização de Catalisadores Heterogêneos

Um problema básico para muitos estudos de catalisadores, muitas vezes por serem materiais complexos, é como correlacionar o seu comportamento com sua estrutura física. Por isso um detalhado conhecimento do próprio catalisador é necessário (um pré-requisito nem sempre respeitado). O desenvolvimento de poderosos e sofisticados métodos tem sido desenvolvido nos últimos anos para caracterização de catalisadores, métodos de natureza físico-química, baseados em fenômenos físicos e químicos.

A caracterização de sólidos é hoje uma preocupação em muitas atividades industriais, principalmente na produção de catalisadores, onde os mais resistentes ao envelhecimento é a desativação e os mais ativos e mais fáceis de regeneração são procurados através de controle e estudo dos vários passos do processo. O prolongamento de vida de

um catalisador é tão importante como desenvolver catalisadores mais ativos ou seletivos, pois um catalisador desativado normalmente requer mais alta temperatura de operação, podendo sacrificar a seletividade. Portanto, estes catalisadores necessitam de cuidados de tratamento e regeneração em frequentes intervalos, justificando, o acesso ao catalisador para frequentes caracterizações (24).

Muitas técnicas físico-químicas são designadas para diferenciar totalmente os vários tipos de catalisadores sólidos usados na indústria química que podem ser de estrutura e composição variada. Enquanto em alguns catalisadores o agente ativo é um metal ou uma liga metálica, em outros o agente catalítico é um óxido metálico (25).

A caracterização de catalisadores pode ser efetuada com o emprego de inúmeras técnicas, algumas delas cujo método fornece resultados diretos do catalisador e outros fornecem resultados indiretos. O objetivo aqui é indicar alguns dos limites e capacidades de alguns métodos de caracterização, sem, portanto, entrar na sofisticação que é necessária para trabalhar com o respectivo instrumento.

- MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL

Quando o catalisador é um sólido compacto de forma geométrica definida, a área superficial pode ser determinada por simples inspeção visual, usando um microscópio ótico ou eletrônico. Porém, a maioria dos catalisadores são formados por sólidos porosos, e neste caso, a área

superficial é determinada pela área superficial interna do sólido. O principal método de medida da área superficial de um catalisador poroso é o da adsorção de uma espécie molecular na superfície. O método elaborado por Brunauer, Emmett e Teller (BET) baseia-se na determinação da quantidade de uma espécie adsorvida pela amostra (por exemplo, o gás N_2), a diversas pressões de uma determinada temperatura (do N_2 líquido). O fundamento do método está em se criar condições que permitem estabelecer a formação de uma camada monomolecular sobre toda a superfície do adsorvente, e se conhecer a área coberta por molécula do adsorbato. A quantidade de material adsorvido é uma medida direta da área superficial total do sólido. Para que o método de adsorção seja aplicável a uma categoria bastante vasta é necessário que se trabalhe com uma fisissorção não específica. Porém, mesmo no caso da fisissorção, a forma e natureza da isoterma pode ser fortemente influenciada pela natureza do adsorbato - adsorvente, como mostra o tratamento da isoterma de BET (25).

A isoterma de BET na sua forma linearizada:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Onde V = Volume de gás adsorvido na pressão P

V_m = Volume de gás adsorvido na monocamada

P_0 = Pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura experimental (N_2 líquido)

C = Constante exponencial relacionada com os calores de adsorção e de liquefação de gás.

Representando $P/V(P_0 - P)$ em função de P/P_0 deverá obter-se uma reta cuja soma dos coeficientes linear e angular é o inverso do volume da monocamada (V_m)

A grande maioria dos valores de adsorção mostram uma boa concordância com a isoterma de BET na faixa $0,05 < P/P_0 < 0,3$.

Os métodos empregados na determinação da isoterma de adsorção podem ser volumétricos ou gravimétricos.

Quando o catalisador usado é um sólido suportado, é frequentemente desejado determinar a área exposta pelo catalisador sólido em distinção da área superficial total. Isto pode ser executado pela medida da quantidade de um gás que é quimissorvido no catalisador e negligenciado pelo suporte, sob condições que permitam a cobertura correspondente a uma monocamada a ser determinada. O gás mais usado neste caso é o hidrogênio, porém o monóxido de carbono e o oxigênio são também usados. Ao contrário da fisisorção, um número de fatores particularmente específicos devem ser considerados nas condições experimentais, as quais parecem simples no conceito, mas complexo na operação, já que a adsorção é seletiva.

- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O método de difração de raios-X é um instrumento valioso para o estudo da estrutura cristalina de sólidos. A caracterização de um cristal por difração de raios-X é uma

técnica básica de materiais de laboratório que pode ser usada para obter informações sobre a estrutura e composição de materiais sólidos. Compostos comuns podem ser identificados usando referências padrões. É possível se obter, através deste método, informações quantitativas e assim determinar a quantidade aproximada de uma fase particular em uma dada amostra. Fases em que a referência padrão não seja disponível pode ser identificada por outros procedimentos de raio-X, onde uma mudança na dimensão da célula, algumas vezes, indica incorporação de um material amorfo. A dispersão de uma fase pode ser investigada tanto por análise da ampliação dos picos de difração como da distribuição dos raios-X em um ângulo baixo. A linha ampliada é inversamente proporcional ao tamanho do cristal, e pode ser usada para dar o tamanho microcristalino no limite de 3 a 10 nm (23).

2.5 - Catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Os sistemas $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ foram conhecidos por ser importantes constituintes catalíticos durante todo o período de desenvolvimento de síntese de metanol. Um considerável número de estudos tem especificado o óxido de zinco puro ou misturas com óxido de cromo em várias proporções, sendo preparado e testado em largos programas de pesquisa em síntese de metanol ocorrido em laboratório (28). Comparativamente poucos trabalhos têm sido feitos na ação de promover

ou misturar catalisadores na decomposição ou transformação de uma única substância. A menos que a adsorção na interface da mistura ou catalisador promovido seja diferente (quantitativamente, pelo menos) da adsorção do catalisador puro, é difícil considerar a ação de um promotor na decomposição de uma só substância (29).

Os resultados mostram que não existe um completo paralelismo entre as reações de síntese e decomposição de metanol, porém são surpreendentemente úteis. Por exemplo, a adição de uma pequena quantidade de óxido de cromo em óxido de zinco causa um decréscimo na percentagem de decomposição de metanol, efeito contrário na síntese de metanol (30). Se existisse um paralelismo entre a síntese de compostos orgânicos em alta pressão e a decomposição do composto desejado em baixa pressão, em um dado catalisador, isto seria de grande utilidade para pesquisa do próprio catalisador, principalmente em altas pressões.

As espécies preparadas pela mistura de dois óxidos ou seus precursores podem frequentemente formar um ou mais compostos. Por isso a questão surge em, quais são os componentes ativos deste catalisador e qual a função que tem os outros componentes? Numerosos estudos têm sido feitos sobre a atividade do binário $ZnO:Cr_2O_3$ levando-se em consideração o método de preparação, composição química e o fator estrutural. Contudo, apesar da variedade de métodos de preparação de catalisadores e testes usados nos trabalhos mencionados, existe um número de casos que são mais ou menos comparáveis.

No conhecido sistema $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ é usada a composição em torno de 30% mol de Cr_2O_3 , corresponde a uma proporção atômica de Cr de 46%, para síntese de metanol. Catalisadores de igual composição são também ativos para desidrogenação de álcoois, tanto quanto os componentes puros, mas a atividade máxima por unidade de massa do catalisador é observada no limite de 30 a 50% mol de Cr_2O_3 (proporção atômica de 46 a 66% de Cr) (31).

Devido ao cromito de zinco ($\text{Zn Cr}_2\text{O}_4$) ser formado quando a mistura dos óxidos é calcinada, existe uma tendência de apresentar este composto como componente mais ativo. Porém, se a atividade é relativa a unidade de área superficial, um contínuo decréscimo de atividade de ZnO para Cr_2O_3 é observado, chegando-se a conclusão de que o cromito de zinco não é ativo para desidrogenação de álcoois e que a atividade por unidade de massa de catalisadores é proporcional a área superficial do componente óxido de zinco livre (31).

Smith e Hawh (32) observaram que o óxido de zinco (preparado por precipitação com carbonato de sódio em solução de nitrato de zinco, seguida de secagem e calcinação) é de igual atividade na decomposição do metanol com o binário $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ na proporção atômica 80:20 de Cr:Zn. Também observaram que nas outras proporções o sistema $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ é menos ativo que o óxido de zinco puro. A baixa atividade do Cr_2O_3 está de acordo com o fato de que, o catalisador ZnO mais ativo dá somente 50% do rendimento

obtido pelo catalisador $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$, indicando que a mistura $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ aumenta a atividade do ZnO em síntese de metanol. Porém, semelhante aumento na atividade não é observado na decomposição do metanol; isto se deve as condições de pressão de reação já que a decomposição do metanol é feita a pressão atmosférica e a síntese sob pressão parcial. Contudo, parece improvável que 20 atm de pressão na síntese de metanol mudaria as características de adsorção dos catalisadores ZnO ou $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ (32).

Tanto para síntese como para decomposição de metanol Huffman e Dodge (30) mostraram que a máxima atividade para o sistema $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ está numa proporção atômica de Cr:Zn de 20:80. Sendo que em 60% há um rápido decréscimo na atividade para decomposição e de 60% a 100% de Cr pouca atividade é mostrada na decomposição de metanol em CO e H_2 , ao contrário para os resultados de síntese.

Já Patart (33) observou que o catalisador contendo aproximadamente iguais proporções molares de Zn e Cr proporção atômica de 65:35%, são os mais ativos desta série. Porém tem sido geralmente considerado pelos cientistas que os catalisadores mais ativos desta série são aqueles que contêm zinco em excesso (28). Muitas patentes têm enfatizado este ponto, especificando proporções atômicas de Cr de até menos de 10%.

Frolich (34) expôs que provavelmente o mais importante fator a considerar para composição de catalisador de síntese de metanol é a necessidade de ter em excesso o

catalisador mais básico. Este fato é repetidamente enfatizado na literatura.

Muitos autores estudaram a atividade catalítica do binário $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ em síntese do metanol, chegando nas suas proporções atômicas de maior atividade. Plotnikov e Ivanon (36) observaram esta proporção ótima de atividade em 20% de Cr. Em testes de igual massa de catalisador Cryoer e Frolich (37) chegaram a uma proporção em torno de 33% de Cr. Já Brown e Galloway (38) observaram que o sistema $\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ com proporção atômica de 50% de Cr tem 30% de atividade maior que o de 33% de Cr. Molstad e Dodge (28) chegaram a uma proporção atômica de maior atividade de 25% de Cr.

Em decomposição de metanol, Frolich (39), sobre estes mesmos catalisadores observou maior atividade em 33% de Cr e Smith e Hawh (40), apesar do diferente método de preparação de catalisador, chegaram a resultados semelhantes quanto à proporção de Cr para maior atividade.

Kraus, Zitny, Mihajlova e Andreen (31) estudaram cinco catalisadores (ZnO , Cr_2O_3 e três $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de várias composições) sob o ponto de vista de natureza dos centros ativos para desidrogenação do isopropanol. Chegaram a conclusão de que a atividade específica dos catalisadores é função da densidade dos sítios de Cr e Zn na superfície e a composição mássica interna tem pouca influência. Os catalisadores foram preparados pelo método

de precipitação na forma de hidróxidos com solução de amônia a partir de seus sais de nitrato. Os resultados mostraram que a composição mais ativa para desidrogenação a 310°C é a de 55% de cromo em proporção atômica, com uma área específica de 46 m²/g, e cuja energia de ativação é de 31 Kcal/mol.

Tem sido grande a variedade dos métodos de preparação de catalisadores e dos testes usados nos trabalhos mencionados, o qual pode ser concebível explicação para as possíveis discrepâncias (28).

2.6 - Mecanismo de Desidrogenação de Álcoois

As reações catalíticas heterogêneas envolvem uma série de eventos dos quais, em geral, só um será o passo controlador da velocidade da reação. A desidrogenação do isopropanol consiste dos seguintes passos:

- 1 - Adsorção do isopropanol
- 2 - Reação na superfície
- 3 - Dessorção dos produtos (acetona e hidrogênio)

Neste caso o passo controlador da velocidade de reação é a dessorção da acetona (44,46,47).

A desidrogenação de álcoois é uma reação de oxidação-redução, na qual é catalisada por sólidos que possuam elétrons livres ou facilmente excitáveis, ou seja, sólidos metálicos ou semi-condutores. O mecanismo geralmente

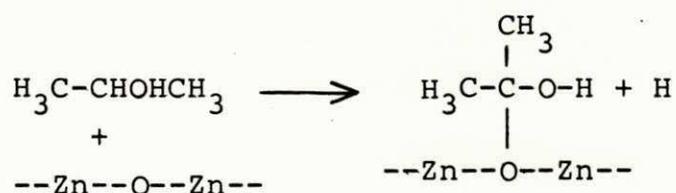
associado à essas reações é a transferência de elétrons do catalisador à substância reagente ou vice-versa, em outras palavras, as reações desse tipo são eletrônicas (48), e requerem catalisadores de caráter básico com condutividade do tipo p (49) (movimento de vacâncias ou buracos).

O mecanismo associado às reações, em geral, dependem do catalisador empregado, onde sua propriedade mais importante é o caráter químico do sítio ativo, pois ele é que vai participar do mecanismo da reação (15).

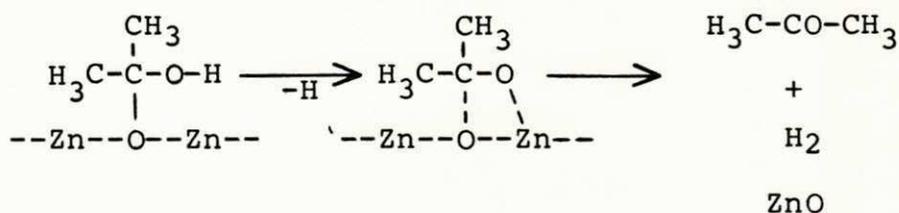
Para a reação de desidrogenação de álcoois foram propostos, na literatura, alguns mecanismos.

Krylov (50) sugeriu o seguinte mecanismo sobre catalisador de óxido de zinco para desidrogenação do isopropanol:

a) Adsorção do álcool em oxigênio

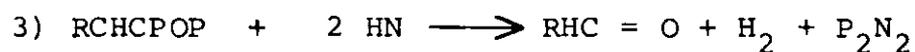
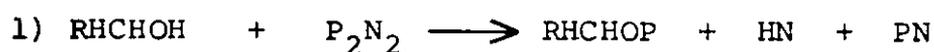


b) Seguindo de dessorção dos produtos da reação



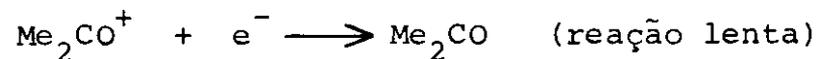
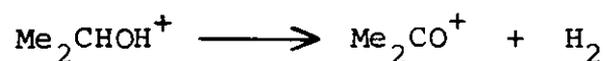
na qual a energia necessária para dessorção da acetona é maior que o de dessorção do hidrogênio.

Já Balandim (51) propôs um mecanismo que haja uma interação de quatro átomos do catalisador com uma molécula de álcool. Portanto, 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 energética é a quebra da ligação C-H, a qual pode ser aumentada quando se trata de álcoois secundários. Existe uma diferença entre as forças de absorção envolvidas com os centros P e N.

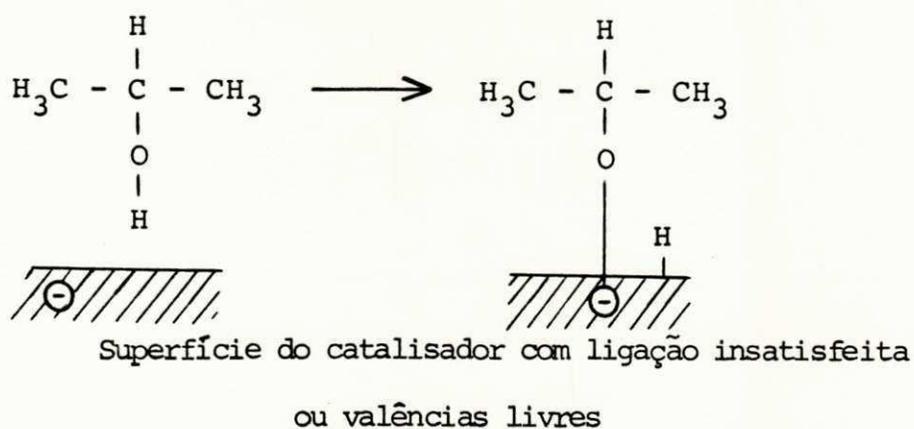
Zanabrova (52) sugeriu um mecanismo para desidrogenação do isopropanol análogo ao de Krylov:



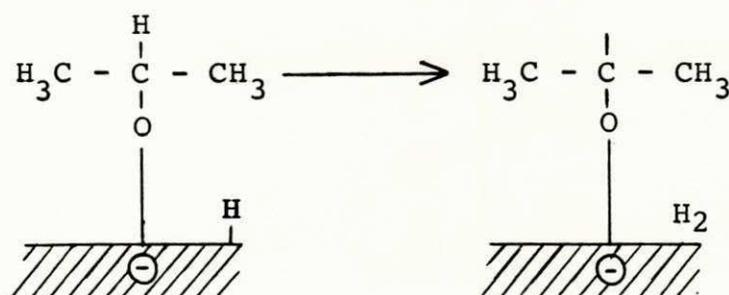
Ramasway (47) desidrogenando isopropanol, igualmente concluiu que a dessorção da acetona é predominante.

Volkenshtein (53) propôs o mecanismo em etapas.

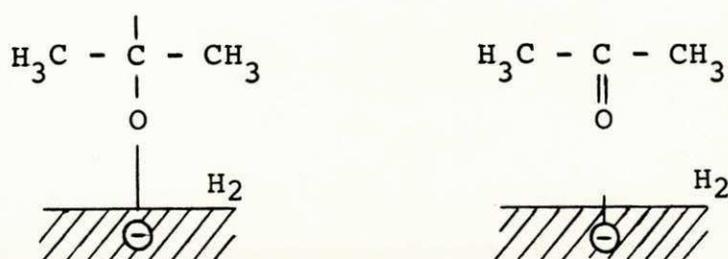
- 1ª) Etapa - Reação entre a molécula do isopropanol com a valência livre da superfície do catalisador e a formação do radical adsorvido $(\text{CH}_3)_2\text{HCO}$ e o átomo de hidrogênio da hidroxila.



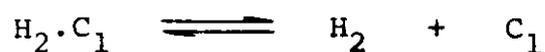
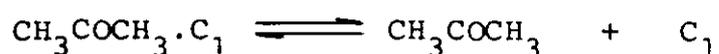
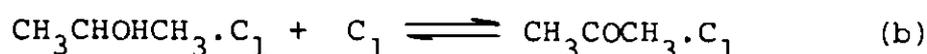
- 2ª) Etapa - O hidrogênio do carbono secundário combina-se com o hidrogênio já liberado formando H_2 .



- 3ª) Etapa - O radical remanescente sofre dessorção



Garcia de La Banda (54) apresenta um mecanismo para o isopropanol sobre Cr_2O_3 , no qual o álcool é adsorvido sobre dois sítios ativos do catalisador e no qual o passo determinante é o rompimento da ligação C-H, de acordo com Balanian (51).

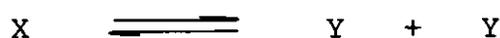


Onde C_1 são centros ativos e b é a etapa determinante.

2.7 - Testes de Modelos Cinéticos - ordem de reação

A reação de desidrogenação do isopropanol sobre catalisador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ foi estudada sem reações secundárias, na temperatura em questão. Contudo é reversível. No modelo abaixo o volume é considerado constante na derivação da equação de velocidade para simplificação, apesar disso não ser muito aplicável, o erro não é grande quando se trabalha com baixa conversão ou pequena mudança de volume (17).

Considere a reação reversível.



| 1 |

A velocidade de formação da cetona pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{dY}{dt} = K_1X - K_2Y^2 \quad |2| \quad \text{onde} \quad X = X_0 - Y \quad |3|$$

$$\frac{dY}{dt} = K_1(X_0 - Y) - K_2Y^2 \quad \text{e} \quad \frac{dY}{dt} = K_1X_0 - K_1Y - K_2Y^2 \quad |4|$$

no equilíbrio temos:

$$K_1X - K_1Y_e - K_2Y_e^2 = 0 \quad \text{e} \quad K_1Y_e + K_2Y_e^2 = K_1X_0 \quad |5|$$

substituindo |5| em |4| : $\frac{dY}{dt} = K_1Y_e + K_2Y_e^2 - K_1Y - K_2Y^2$

somando e subtraindo o termo K_2YY_e e chamando $b = Y_e + \frac{K_1}{K_2}$

teremos $\frac{dY}{dt} = K_2(b+Y) \cdot (Y_e - Y) \quad |6|$. Integrando, resulta em:

$$\frac{2,303}{b + Y_e} \left[\log \frac{b + Y}{Y_e - Y} - \log \frac{b}{Y_e} \right] = K_2 t \quad |7|$$

Como t é inversamente proporcional à velocidade de fluxo, a qual é aproximadamente proporcional à velocidade de alimentação, F (17), a equação |7| pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log \frac{b + Y}{Y_e + Y} - \log \frac{b}{Y_e} = K \frac{1}{F} \quad |8|$$

$$\text{No equilíbrio } K_1 x_e - K_2 y_e^2 = 0 \quad \text{e} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_e^2}{x_e}$$

$$\text{então } b = y_e + \frac{y_e^2}{x_e} \quad | \quad 9 |$$

Onde: F = fluxo de alimentação, ml/h

K_1 = constante de velocidade da reação de desidrogenação direta (para direita)

K_2 = constante de velocidade da reação de desidrogenação inversa (para esquerda)

K = uma constante

t = tempo

x = moles de isopropanol em um tempo t

y = moles de acetona ou hidrogênio em um tempo t.

Subscritos: 0 = condições iniciais

e = condições de equilíbrio

Na derivação do modelo acima, o fenômeno de adsorção não tem sido levado em consideração. Supondo que os três gases envolvidos, isto é, álcool, acetona e hidrogênio, são somente ligeiramente adsorvidos pelo catalisador, de acordo com a teoria de Langmuir, a quantidade de gás adsorvida será diretamente proporcional à pressão parcial. A velocidade de reação é diretamente proporcional ao número de moléculas adsorvidas e, por isso, diretamente proporcional à pressão parcial dos gases reagentes. Em outras palavras, a reação ocorre na superfície do catalisador acompanhada da mesma equação cinética que seria idêntica à equação cinética empregada num sistema homogêneo. A equação obtida acima é então não incompatível com a teoria da absorção (17).

3 SISTEMA E MÉTODO EXPERIMENTAL

No presente capítulo procura-se-á dar uma visão global das etapas do trabalho experimental. Portanto para uma melhor apresentação será dividido basicamente em duas partes: Sistema Experimental e Método Experimental.

3.1. - Sistema Experimental

Para os ensaios de atividade catalítica de desidrogenação do isopropanol, foi montado um sistema de teste catalítico, como mostra a figura 1, destacando-se o seguinte:

3.1.1 - Reator

O reator (A) é do tipo tubular de fluxo contínuo com leito catalítico fixo, à pressão atmosférica. O mesmo foi feito de vidro pirex de 2,5 cm de diâmetro interno e 30,0 cm de comprimento, figura 2. Numa das extremidades em volta do reator situa-se uma serpentina tubular de três voltas, que se estende até aproximadamente 1/3 do comprimento do reator, onde o mesmo tubo retorna, agora reto, com 15 cm de comprimento, responsável pelo pré-aquecimento da alimentação líquida. Nesta mesma extremidade, ao longo do reator, se tem um poço de 15 cm para o termopar. Na extremidade oposta está acoplado o condensador.

O reator foi aquecido por um forno tubular cerâmico (B) de resistência elétrica, com 20 cm de comprimento e 11 cm de diâmetro. Este conjunto se localiza a uma posição inclinada (para baixo) ao longo do reator.

Na montagem do reator, trabalhou-se com o sistema "sandwich", composto de lâ de vidro-catalisador-lâ de vidro, já que o catalisador encontra-se na forma de pó fino evitando, com isso, sua dispersão. Para uma melhor exatidão da temperatura da reação, o catalisador é inserido no reator junto ao poço do termopar, como mostra a figura 2. Por fim o reator é recheado com pequenas bolinhas de vidro, evitando, reações homogêneas na fase gasosa, melhorando a distribuição do reagente, e diminuindo os gradientes de temperatura ao longo do reator. Toda esta montagem requer cuidados especiais desde a pesagem, à colocação das bolinhas, lâ de vidro e catalisador, de modo a ocupar a máxima secção reta do reator.

3.1.2 - Sistema de Alimentação

A alimentação do reagente líquido no reator foi feita através de uma bomba peristáltica (D) Marca Milano Modelo 202, de fluxo ajustável. O fluxo é medido antes de cada ensaio e confirmado após o término. Antes de entrar no interior do reator, a alimentação sofre um pré-aquecimento, vaporizando-se através da serpentina tubular externa, descrito no item 3.1.1, o qual faz parte da construção do reator.

3.1.3 - Sistema de Medição, Registro e Controle de Temperatura

A temperatura do sistema reacional é medido através do termopar tipo J (E), de ferro-constantan, ligado a uma chave seletora no painel (F). A leitura é feita por um mili voltímetro digital (G), utilizando-se um banho de gelo à 0°C com ponto frio padrão, figura 1. O forno é alimentado por uma fonte de voltagem estabilizada ligado a um controlador de temperatura (H). O termo elemento tipo J é inserido até o fundo do poço, descrito no item 3.1.1, onde se localiza o sistema "sandwich" lâ de vidro-catalisador-lâ de vidro no interior do reator.

3.1.4 - Coleta e Medida dos Produtos

Na extremidade baixa do reator, como já descrito no item 3.1.1, está conectado o condensador (I). Este mantido a um banho de gelo à 0°C durante as reações, é responsável pela coleta dos produtos condensáveis e do álcool não convertido, enquanto que o hidrogênio é liberado pela saída do condensador em direção ao fluxímetro de bolhas (J), o qual se mediu a taxa de formação do hidrogênio gasoso, visualizar figura 1 e 3.

3.1.5 - Material Utilizado

Em todo o procedimento experimental foram adotadas técnicas práticas usuais de laboratório, utilizando reagentes analíticos puros "pós análise", evitando-se a contami-

nação durante o processo. Os reagentes químicos usados são os seguintes:

- Nitrato de Zinco Hexahidratado - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Marca: MERCK
- Nitrato de Cromo (III) monohidratado - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Marca: MERCK
- Álcool Isopropílico (Isopropanol) - $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
Marca: QUIMIS, CAQ
- Acetona (Propanona) - CH_3COCH_3
Marca: REAGEN
- Água Destilada

3.2. - Método Experimental

As diversas etapas do procedimento experimental são descritas em ordem cronológica dos acontecimentos, destacando-se, entre elas:

- Preparação dos catalisadores;
- Planejamento dos ensaios de atividade dos catalisadores Cr_2O_3 : ZnO ;
- Análise dos produtos condensáveis pelo método de cromatografia gasosa para a seletividade;
- Caracterização dos catalisadores.

3.2.1 - Preparação dos Catalisadores

As preparações dos catalisadores foram realizadas

pelo método da evaporação do solvente a partir da mistura das soluções aquosas dos sais de Nitrato de Cromo e Nitrato de Zinco, onde o procedimento para a obtenção das várias composições dos catalisadores consiste nas etapas seguintes:

- Preparação de solução dos sais de Nitrato de Zinco e Nitrato de Cromo;
- Técnica de evaporação do solvente;
- Secagem final em estufa;
- Calcinação;
- Trituração.

Os catalisadores binários de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ foram preparados segundo o objetivo das seguintes composições atômicas (%): 100:00; 90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50; 40:60; 30:70, 20:80; 10:90 e 00,100, respectivamente.

Os sais de nitrato de zinco hexahidratado e nitrato de cromo (III) monohidratado devidamente pesados, em balança analítica, objetivando a cada uma das composições atômicas dos catalisadores acima citadas foram juntados em um becker de 1.000 ml e dissolvidos, totalmente, em aproximadamente 150 ml de água destilada. Provido de vidro de relógio e bastão de vidro, a solução foi submetida à técnica de evaporação do solvente, em chapa aquecedora à temperatura de 150°C . Foram feitas sucessivas evaporações com adição de 50 ml de água destilada. Durante a evaporação houve formação de uma massa pastosa, predominando a cor preta com traços

amarelados, também houve desprendimento de gases castanho avermelhado, o que caracteriza a evolução de gases de dióxido de nitrogênio.

O material submetido a evaporação é levado a uma estufa onde ficou por um período de 24 horas à 110°C. Estando, praticamente seco com cor escura e endurecido, ele sofre uma breve trituração para posterior calcinação cerâmica, onde permanece por um período de 4 horas à temperatura é de 500°C. Após a queima na mufla os óxidos foram cuidadosamente triturados à pós finamente divididos.

As onze amostras numeradas respectivamente de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 a cada preparação e nas devidas composições, foram então colocadas em frascos devidamente registrados.

3.2.2 - Planejamento dos Ensaio de Atividades dos Catalisadores Cr_2O_3 : ZnO

A determinação da atividade catalítica de Cr_2O_3 : ZnO em termos de conversão (velocidade de desidrogenação) do isopropanol em acetona e hidrogênio, foi planejada para estudar as influências dos seguintes fatores:

- I) Composição dos catalisadores Cr_2O_3 : ZnO;
- II) Massa de catalisador;
- III) Fluxo de alimentação;
- IV) Temperatura de reação;

- V) Pressão parcial da acetona na alimentação;
- VI) Tempo de reação.

Os ensaios para verificação da atividade catalítica foram efetuados no sistema descrito no item 3.1., onde se opera em um reator tubular de fluxo contínuo à pressão constante.

As medidas foram realizadas num período de 1 hora, tempo suficiente para estabilização do processo, sendo que de 10 em 10 minutos foram realizados de 6 a 8 leituras.

Entre um teste e outro os catalisadores foram reativados pela passagem de uma corrente de ar, seco, durante uma hora, na temperatura da reação a ser realizada. O ar é fornecido por um compressor (C) de vazão de 4,0 ml/seg., garantindo-se a desumidificação do ar, fazendo-se passar em sílica, antes de entrar no reator.

As análises foram realizadas pelo método de evolução do produto hidrogênio gasoso.

3.2.2.1 Composição do Catalisador

Na expectativa de verificar a variação da atividade catalítica das onze amostras preparadas nas composições atômicas de Cr e Zn de 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, ZnO puro e Cr₂O₃ puro, foram realizados ensaios, correspondentes a cada composição de catalisador. Cada um dos testes foi submetido às seguintes condições de reação:

Alimentação: Isopropanol líquido puro

Fluxo de Alimentação: 15 ml/h

Temperatura: 350°C

Massa de Catalisador: 1 grama

3.2.2.2 Massa de Catalisador

Para conhecer a ocorrência do efeito de difusão interfásica, foram realizados testes variando-se a massa do catalisador como também o fluxo de alimentação de tal modo que se conseguisse valores do fator tempo (W/F) aproximadamente iguais para as quantidades de catalisador utilizados.

Para verificar este comportamento foi escolhido , dentre os catalisadores testados no item 3.2.2.1, o de maior atividade, amostra 7.

Nestes testes as condições foram:

Alimentação: Isopropanol líquido puro

Temperatura: 350°C

Composição do catalisador: Cr₂O₃:ZnO-40:60

Massa do catalisador: 1,2 e 3 gramas

Fluxo de alimentação: 5,0; 10,0; 14,5; 16,0;

19,0; 20,0; 24,0; 25,0; 29,0; 33,5; 36,0; 42,0;

45,0; 50,0 e 60,0 ml/h.

3.2.2.3 Fluxo de Alimentação de Isopropanol

O grau de conversão é diretamente influenciado pela

velocidade do fluxo de alimentação, pois quando este aumenta, o tempo de contato diminui afetando o poder de conversão dos reagentes.

Para se verificar este comportamento foi escolhido, como já mencionamos no item anterior, o catalisador de maior atividade, (amostra 7) e realizados ensaios variando-se o fluxo de alimentação do isopropanol em ml/h em três temperaturas diferentes. As condições deste estudo foram as seguintes:

Alimentação: Isopropanol líquido puro

Composição catalítica: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ - 40:60

Massa do catalisador: 3 gramas

Temperatura de reação: 330, 350 e 370°C

Fluxo de alimentação em ml/h foram:

- na temperatura de 330°C: 8,5; 14,5; 20,0; 30,0; 40,0 e 51,5.
- em 350°C: 10,5; 14,5; 20,5; 25,0; 33,5; 42,0 ; 50,0 e 60,0.
- e na temperatura de 370°C: 8,0; 14,5; 20,0; 25,0; 33,5; 40,0 e 50,0.

3.2.2.4 Temperatura de Reação

Para se verificar o efeito da temperatura sobre a atividade do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60, foram feitos testes catalíticos nas temperaturas

de: 300, 330, 350 e 370°C e em dois fluxos de alimentação. Estes testes nos permite encontrar dados termodinâmicos como energia de ativação aparente, através do gráfico de \ln (velocidade) = f(1/K).

Alimentação: Isopropanol líquido puro

Catalisador: Cr₂O₃: ZnO - 40:60

Massa do catalisador: 3 gramas

Fluxos de alimentação: 14,5 e 20,0 ml/h

3.2.2.5 Pressão Parcial da Acetona na Alimentação de Isopropanol

O estudo de influência da pressão parcial da acetona e hidrogênio, sobre catalisadores binários, na desidrogenação do isopropanol tem sido investigado. Uma R. e Kuriacase, J.C. (44) observam o efeito da acetona e hidrogênio, sobre o catalisador ZnO:Al₂O₃. Já Swarnakar, R. e Fossy, M.F. (18), estudaram o efeito da acetona sobre os catalisadores binários CuO: ZnO e ZnO:Al₂O₃. No presente trabalho, observa-se-ã a influência da pressão parcial em termos de fração molar da acetona em isopropanol no catalisador binário de 40% de Cr e 60% de Zn de composição atômica, nas seguintes condições de reação:

Alimentação: Solução de composições molares de acetona e isopropanol respectivamente: 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 e isopropanol puro.

Fluxo de alimentação: 15,0 ml/h.

Temperatura: 350°C

Massa de catalisador: 3 gramas

3.2.2.6 Tempo de Reação

Para se conhecer o comportamento do catalisador em termos de conversão em relação ao tempo de reação, foi realizado um longo ensaio de aproximadamente 40 horas. Neste período foi observado a estabilidade da atividade catalítica da amostra $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ na composição atômica 40:60. A reação foi realizada nas seguintes condições:

Alimentação: Isopropanol líquido puro

Fluxo de alimentação: 20 ml/h

Temperatura: 350°C

Massa de catalisador: 1 grama

3.2.3 - Análise dos Produtos Condensáveis pelo Método de Cromatografia Gasosa para Seletividade

Os produtos condensáveis, acetona e isopropanol não reagido, coletados no condensador, conforme descrito no item 3.1.4, a cada ensaio, a cada condição de reação estudada, eram recolhidos em frasquinhos fechados e identificados, os quais ficaram guardados em "Freezer" para posterior análise cromatográfica.

As análises de cromatografia à gás foram feitas em instrumentos marca CG, nacional, modelo 3537-D.

A introdução desses produtos líquidos no cromatógrafo

foi feita com micro-siringas de 10 ml, onde o volume da amostra injetada era de 4 ml. As condições deste ensaio foram:

Gás de arraste: H_2

Fluxo do gás de arraste: = 40 ml/min.

Colunas: = CARBOWAX

Temperatura da coluna: $80^{\circ}C$

Atenuação: 25

Corrente do filamento: 95 mA

Temp. do vaporizador: $120^{\circ}C$

Temp. do detector: $105^{\circ}C$

Nas mesmas condições dos ensaios, foram registrados cromatogramas padrões de acetona, 2 propanol e água.

3.2.4 - Medida de Taxa do Produto Hidrogênio Gasoso

O levantamento dos dados experimentais foi realizado a partir da taxa do produto hidrogênio liberado, medido pelo fluxímetro de bolhas (G), figura 1, devidamente calibrado. As medições eram efetuadas acompanhando-se a evolução da bolha na coluna ao longo do tempo a partir do momento em que o fluxo de hidrogênio apresentava-se constante, uma hora era o suficiente. Dentro deste período se fazia de 6 a 8 medições de 10 em 10 minutos e apenas se registrava a média das 4 últimas para efeito de resultado experimental.

Através da taxa de hidrogênio produzido no fluxímetro de bolhas, calculamos a taxa de conversão do isopropanol, já que a velocidade de conversão do isopropanol é igual a

velocidade de formação tanto do hidrogênio como da acetona, segundo a estequiometria da reação. A velocidade da desidrogenação do isopropanol é colocada como sendo o número de moles de isopropanol por hora por grama de catalisador.

3.2.5 - Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores binários de Cr_2O_3 : ZnO nas composições atômicas preparados foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

3.2.5.1 - Análise de composição química

Para determinar a composição química dos binários Cr_2O_3 : ZnO , preparados pelo método de evaporação do solvente, foi usada a técnica espectroscopia de fluorescência de Raio X (XRF):

3.2.5.2 - Medida da área específica pelo método volumétrico de adsorção de N_2

Para o cálculo da área específica dos catalisadores de Cr_2O_3 : ZnO preparados foi empregado o método desenvolvido em 1938 por BRAUNER, EMMETT e TELLER, descrito no item 2.4, utilizando-se a equação proposta por estes pesquisadores. A partir do valor do volume de gás adsorvido, correspondente a monocamada pode-se calcular a superfície total específica (S_g), pela equação

$$S_g = \frac{v_m \cdot N^{\circ} \cdot \alpha}{v}$$

onde: S_g = Área superficial por unidade de massa do catalisador (m^2/g)

v_m = volume da monocamada por unidade de massa do catalisador (cm^3/g)

N° = Número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

α = Área coberta por uma molécula do adsorbato (N_2)
 $= 16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$

v = volume molar = $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$

A aparelhagem utilizada nas medidas de área específica foi o BET de vidro do Laboratório de Catálise - PROQUIM do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - CEPED.

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

As medidas de área específica foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido nos catalisadores de Cr_2O_3 : ZnO de composição 00;100,30:70,40:60,50:50,60:40 e 100:00, na faixa de pressões relativas P/P_0 compreendida entre 0,01 e 0,35, visando determinar o tipo de adsorção.

3.2.5.3 - Difração de Raio X

As análises de difração de Raio X (XRD) foram realiza

das para identificação da estrutura cristalina dos catalisadores preparados de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ nas composições atômicas 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 e 70:30.

Os difratogramas das amostras escolhidas foram obtidos pelo método do pó, usando radiações de cobre ($K\alpha$ Cu), passando por um filtro de níquel. Os picos referentes aos ângulos de difração (2θ) para a radiação do cobre foram convertidos em distâncias interplanares do cobre, igual a $1,5418\text{\AA}$. Para o pico de maior intensidade (I_0) no difratograma, foi atribuído o valor 100. As intensidades relativas dos demais picos foram obtidas pela relação (I/I_0). Assim, foi possível tabelar valores de d e I/I_0 e compará-los com os dados da literatura (62). O difratômetro de Raio- X marca Diano XRD 8000 operou nas seguintes condições:

velocidade do papel: 2,5cm/seg

atenuação: 1000 cps

velocidade do goniômetro: 15°/min

corrente: 16 mA

voltagem: 40 KV

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais de desidrogenação do isopropanol sobre os catalisadores óxidos mixtos de cromo e zinco foram obtidos com base na taxa de evolução do produto hidrogênio gasoso, a partir do momento em que o fluxo de hidrogênio apresentava-se constante. Portanto, foram feitas leituras de tempo de evolução do hidrogênio, como descrito no ítem 3.2.4, sendo registrado como resultado a média das quatro últimas medidas.

A figura 4 mostra este comportamento para cada um dos onze catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, os quais foram submetidos a análise de composição química por espectroscopia de fluorescência de Raio-X confirmando, assim, as composições atômicas desejadas para todas as amostras preparadas pelo método de evaporação do solvente. Os resultados estão na tabela I.

4.1. - Influência da Composição do Catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$

Os dados de conversão do isopropanol em acetona e hidrogênio para diferentes composições do binário $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ na temperatura de reação de 350°C , em pressão atmosférica, estão representados na figura 5.

O sistema óxido de cromo - óxido de zinco de composição 40:60 (amostra 7) apresentou a maior atividade catalí

tica por unidade de massa de catalisador dentre os catalisadores preparados: 47,30% de conversão do isopropanol para 15ml/h de fluxo de alimentação. O binário de igual proporção atômica veio em seguida com 43,27% de conversão, havendo uma tendência decrescente de conversão para ambos os lados das outras composições em estudo até os óxidos puros. O catalisador óxido de zinco apresentou maior atividade que o óxido de cromo, concordando com a literatura (30).

É citado na literatura várias faixas de composição do catalisador formado por óxido de cromo e zinco de maior atividade para síntese e decomposição de metanol. Já para desidrogenação do isopropanol e outros álcoois pouco se encontra.

Existem muitas discrepâncias quanto a composição mais ativa do binário Cr_2O_3 : ZnO , tanto para síntese como para decomposição do metanol. Alguns autores concordam que os mais ativos são aqueles contendo zinco em excesso (28), outros de que a atividade é proporcional a área superficial do componente zinco na superfície (31). De outro lado autores (32, 40) defendem que o cromo em maior proporção atômica que o zinco apresenta um catalisador mais ativo, porém a literatura (31) afirma que o componente cromo contribui pouco para a atividade, tendo como primeira função aumentar a área específica.

As possíveis discrepâncias entre os resultados experimentais citadas na literatura se devem aos vários métodos

de preparação dos catalisadores como também das condições dos testes utilizados.

Os nossos resultados de atividade catalítica do binário Cr_2O_3 : ZnO para desidrogenação do isopropanol mostram uma certa coerência com a literatura já que Kraus, Zitny Minajlova e Andreev (31) com o mesmo binário e reação descreve a maior atividade na faixa de 46 a 66% em proporção atômica de cromo.

A atividade deste binário está relacionada com a área específica e com a formação de uma nova fase cromito de zinco, produto da calcinação, discutidos em itens posteriores.

4.2. - Efeito de Difusão Externa

Empregando os dados experimentais no gráfico conversão versus fator tempo (W/F), conforme método usado para teste de efeito de difusão de filme (transporte de Massa interfase), encontra-se uma influência da difusão interfásica na reação de desidrogenação do isopropanol no binário Cr_2O_3 : ZnO de composição atômica 40:60, através da variação da massa do catalisador. Para as quantidades de 2 e 3 gramas de catalisador e fator tempo menor do que 4 g.h./mol observa-se uma influência relativamente desprezível de difusão externa do isopropanol sobre as partículas do catalisador. Os resultados estão apresentados na tabela II e figura 6.

Quando os eventos envolvendo transferência de massa são significantes, a ordem de reação e a energia de ativação tendem a valores não comuns em processos puramente químicos, mas também comuns em processos físicos. A cinética realmente observada é, neste caso, uma cinética aparente ou efetiva.

Para evitar o efeito difusivo deve-se procurar através de um teste exploratório o diâmetro máximo de partícula abaixo do qual não há efeito sobre a taxa, ou aumentar a velocidade espacial até manter a taxa constante, ou melhor, pelo emprego de altos fluxos de alimentação através do leito catalítico.

4.3. - Influência do Fluxo de Alimentação de Isopropanol

As curvas de desidrogenação do isopropanol nas temperaturas de 330, 350 e 370°C em função do fluxo de alimentação, cuja velocidade varia de 8,0 a 60,0ml/h estão apresentados na tabela III e figura 7.

As isotermas da figura 7 são hipérbolas determinadas por uma relação inversamente proporcional entre a conversão percentual e o fluxo de alimentação de isopropanol.

O efeito do fluxo de alimentação sobre a conversão em um determinado leito catalítico está diretamente ligado ao tempo de contato do reagente na superfície ativa do catalisador, portanto para um maior tempo de contato se

deve ter um menor fluxo de alimentação, possibilitando com isso, um maior poder de conversão do reagente em produtos.

4.4 - Efeito da Temperatura da Reação

A variação da atividade catalítica do binário Cr_2O_3 :
 ZnO de composição atômica 40:60 em função da temperatura de reação está apresentada na tabela IV e figura 8.

Estes testes foram realizados nos fluxos de 14,5 e 20,0 ml/h, onde observa-se que a atividade catalítica dos catalisadores aumenta linearmente com a temperatura no limite entre 300 e 370°C. A extrapolação das duas retas mostra que as temperaturas iniciais das atividades são de aproximadamente 270°C para o fluxo de alimentação de 14,5 ml/h e 278°C para o de 20,0 ml/h.

Na tabela VIII estão os dados para o cálculo de energia de ativação aparente (E^*), correspondente à figura 12, a qual permite avaliar uma energia de ativação de 15,53 Kcal/mol para o binário Cr_2O_3 : ZnO de composição 40:60 na reação de desidrogenação do isopropanol. Já Kraus, Zitny, Minajlova e Andreeu (31) encontraram uma energia de ativação para desidrogenação do isopropanol no mesmo catalisador de 31 Kcal/mol e Germain e Coworkers encontraram de 10 Kcal/mol.

A energia de ativação aparente foi encontrada a par

tir do gráfico de $X/(X/F)$ contra W/F , e extrapolação a $W/F = 0$, à várias temperaturas. Estes dados estão apresentados na figura 11, correspondente a tabela VII.

4.5 - Influência da Pressão Parcial da Acetona na Alimentação.

A dependência da velocidade de reação de desidrogenação do isopropanol sobre o catalisador $Cr_2O_3:ZnO$ de composição atômica 40:60, com variação da pressão parcial da acetona, em termos de fração molar da acetona em isopropanol na alimentação, é apresentada na figura 9, correspondente à tabela V. É observado que a velocidade decresce com o aumento da pressão parcial da acetona. Um acentuado decréscimo da velocidade é observado comparando a alimentação pura com isopropanol à alimentação com uma fração molar de 0,2 de acetona. Swarnakar, R. e Fossy M. F. (18) observaram comportamentos semelhantes em catalisadores de CuO/ZnO nas temperaturas de reação de 252 e 310°C e em catalisadores de ZnO/Al_2O_3 nas temperaturas de reação de 308 e 352°C. Também Kraus, Zitny, Minajlova e Andreen (31) observaram um decréscimo da velocidade de reação com o aumento da pressão parcial da acetona na alimentação. Portanto, a acetona, um dos produtos da reação, apresenta um efeito inibidor na velocidade de desidrogenação do isopropanol.

4.6. Influência do Tempo de Reação

Durante um tempo de aproximadamente 40 horas, submetemos o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60 à reação de desidrogenação do isopropanol na temperatura de 350°C . Neste período praticamente não houve um decréscimo da atividade catalítica do binário estudado. A conversão variou num limite de 33% para 31%, onde a média das conversões é de 32,5%. Os resultados estão na tabela VI e figura 10.

4.7. Modelo Clássico para Teste de 1ª Ordem de Reação

No teste de modelo cinético para ordem de reação segundo Suen, Chien e CHU (17) considera-se uma reação reversível cuja velocidade de formação do isopropanol é expressa por uma equação correspondente a reação de 1ª ordem, como é descrito no item 2.7, cuja equação integrada é,

$$\log \frac{b + y}{y_e - y} - \log \frac{b}{y_e} = K \frac{1}{F}$$

$$\text{onde } b = y_e + \frac{y_e^2}{x_e}$$

Através da figura 7, pela extrapolação da curva fluxo de alimentação versus conversão até a ordenada, encontra-se o valor de y_e . Em seguida, em pontos da mesma curva, temos vários valores de y e F para cálculo da constante K , conforme descrito no Apêndice II.

A tabela IX apresenta dados teóricos do modelo cinético de 1ª ordem, segundo a equação integrada acima nas temperaturas 330, 350 e 370°C. Na figura 13 estão apresentados, estes dados teóricos (isotermas contínuas) e os resultados experimentais (isotermas descontínuas), conforme figura 7, cuja comparação se observa uma reação de 1ª ordem.

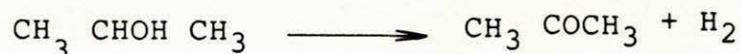
Kraus, Zitny, Mihajlova e Andreev (31) em reações de desidrogenação do isopropanol sobre o catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ observou ser uma reação de ordem zero, aplicando um modelo de equação de velocidade de Langmuir-Hinshelwood. Esta discordância de ordem de reação pode ser devido ao efeito de difusão externo na reação de desidrogenação do isopropanol sobre os catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ no presente estudo.

4.8. Seletividade

Segundo a análise dos picos dos cromatogramas dos produtos condensados, descrito no item 3.2.3., apresentados nas figuras de 15 a 23 e na tabela X, comparados com os picos padrões do isopropanol, acetona e água, figura 15, pode ser observado que em nenhum cromatograma analisado não se observou presença de água como produto da reação. Só foram observados a presença de acetona e isopropanol.

Portanto, a reação modelo de desidrogenação do isopropanol nos catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ e na faixa de tem

peratura entre 300 e 370°C é extremamente seletiva, sendo representada, pela equação:



4.9. Área Específica pelo Método Volumétrico de Absorção de Nitrogênio

Os resultados de medida da área específica efetuada nos catalisadores de Cr₂O₃: ZnO de composições atômicas 00:100, 30:70, 40:60, 50:60, 60:40 e 100:00 estão apresentados na tabela XI. Foi observado um aumento da área específica de 2 a 46m²/g com o aumento da percentagem atômica de cromo na composição dos catalisadores.

Com relação a atividade catalítica por unidade de massa de catalisador, houve um acompanhamento no aumento da área específica até 40% de cromo, catalisador mais ativo, comparando a figura 6 com tabela XI, o que está de acordo com a literatura (31). Porém, a partir daí há um decréscimo da atividade, apesar de área específica permanecer aumentando. A explicação deste fato é baseado na presença da nova fase inerte que é apresentado no próximo item, análise por difração de Raio-X.

Quanto a relação entre a atividade catalítica e área específica dos óxidos puros de cromo e zinco, estão de acordo com a literatura (31), já que o óxido de cromo possui maior área específica que o óxido de zinco, mas este possui maior

atividade catalítica por grama de catalisador.

4.10. Análise por Difração de Raio-X

Os difratogramas de Raio-X das 5 amostras escolhidas de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ estão representados nas figuras 24, 25, 26, 27 e 28. Os respectivos valores das principais distâncias interplanares (d , em \AA) e das intensidades relativas (I/I_0) são apresentados na tabela XII. Estes valores são comparados com dados da literatura (62).

A análise dos difratogramas apresenta uma boa cristalinidade dos catalisadores $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$. É observado além do óxido de cromo e óxido de zinco a presença de outra fase, o cromito de zinco (ZnCr_2O_4), a qual é considerada uma fase inerte por Kraus, Zitny, Mihajlova e Andkeev (31) para reação de desidrogenação do isopropanol.

Como descrevemos no item anterior, a atividade catalítica aumenta com o aumento da área específica até 40% de cromo no catalisador por causa da presença do componente ZnO . Já a partir de 50% de cromo, a área aumenta mas a atividade catalítica por unidade de massa do catalisador diminui. Isto se deve a presença do componente inerte, cromito de zinco, que deve resultar na diminuição do percentual de ZnO livre na superfície do catalisador.

A combinação das duas tendências, de um lado o aumento da atividade por grama de catalisador devido ao aumento da área específica e do outro a diminuição da atividade por

grama de catalisador devido a presença crescente da fase i nerte na superfície, explica a maior atividade por grama de catalisador observada para a composição atômica 40:60 do bi nário $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ na reação de desidrogenação do isopropanol.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

- 1) A composição atômica 40:60 de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ apresentou a maior atividade catalítica de desidrogenação do isopropanol à temperatura de 350°C e pressão de 1 atm.
- 2) A desativação do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60 foi desprezível durante 40 horas de uso contínuo (conversão variando de 33 para 31%).
- 3) Há influência de difusão externa na reação de desidrogenação do isopropanol sobre o binário $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60. A difusão se torna desprezível em baixos valores de fator tempo, menor que 4 gh/mol.
- 4) O aumento do fluxo de alimentação, de 8,0 a 60,0 ml/h, proporcionou uma diminuição na conversão do isopropanol (de 65 a 15%) um comportamento hiperbólico determinado por uma relação inversamente proporcional.
- 5) A conversão percentual do isopropanol aumentou (de 15 a 50%) proporcionalmente com a temperatura de reação, entre 300 e 370°C .
- 6) A influência da pressão parcial da acetona na alimentação de isopropanol é de um componente inibidor sobre a velocidade de desidrogenação do isopropanol.
- 7) A energia de ativação aparente foi calculada em 15,53

Kcal/mol.

- 8) O modelo cinético de primeira ordem concorda com os da dos experimentais, segundo o modelo clássico de reação de 1ª ordem.
- 9) A reação de desidrogenação do isopropanol nos catalisa dores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ é extremamente seletiva na temperatu ra entre 300 e 370°C
- 10) Dentre os catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ escolhidos para aná lise de área específica foi observado um aumento de 2 a 46 $\text{m}^2/\text{g}.\text{cat}$.
- 11) O componente óxido de cromo contribui pouco para a ativi dade catalítica como centro ativo, e sim, contribui para o aumento da atividade como área específica.
- 12) A presença da fase inerte, cromito de zinco, diminui a atividade catalítica principalmente em altas percentagens de cromo.
- 13) A atividade catalítica por unidade de massa de catalisa dor é principalmente determinada pela ocorrência do com ponente óxido de zinco na superfície.
- 14) A concentração relativa dos dois tipos de centros ativos, óxido de cromo e óxido de zinco, dependeu da composição do binário óxido de cromo-óxido de zinco.

5.2. Sugestões

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se:

- . Estudar a influência de difusão externa na reação de desidrogenação do isopropanol através de testes exploratórios, variando-se o diâmetro de partícula do catalisador ou a velocidade de fluxo de alimentação do isopropanol.
- . Estudar melhor o efeito da presença do componente inerte, cromito de zinco, no catalisador sobre a atividade catalítica através de difração de Raio-X e da temperatura de calcinação na formação desta fase.
- . Estudar outras reações de desidrogenação (por exemplo metil ciclo hexano) para confirmação ou não da maior atividade catalítica da composição 40:60 de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$.
- . Testar o modelo cinético para ordem de reação nas condições onde não tem efeito de difusão externa.

TABELA I - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em uma hora de reação, para as composições preparadas do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, em proporção atômica de Cr:Zn.

Amostra Nº	Composição $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$	Tempo (minutos)							Médias das quatro últimas medidas
		00	10	20	30	40	50	60	
01	100:00	19,53	20,83	21,27	21,78	21,99	21,12	20,05	21,05
02	90:10	26,70	26,26	27,09	24,86	24,36	27,21	25,81	25,56
03	80:20	26,56	28,23	29,32	27,96	29,04	28,23	28,76	28,50
04	70:30	39,74	34,36	35,60	37,75	37,06	35,96	35,85	36,66
05	60:40	35,74	34,92	34,74	35,96	35,96	34,32	34,13	35,10
06	50:50	44,18	49,23	41,55	42,30	43,83	42,48	44,48	43,27
07	40:60	46,47	43,46	48,52	49,51	46,47	47,45	45,42	47,30
08	30:70	38,48	33,94	33,56	33,19	34,13	35,33	33,94	34,15
09	20:80	29,81	28,41	30,51	30,82	32,25	30,41	30,82	31,08
10	10:90	33,56	31,91	34,86	34,07	34,86	35,96	35,40	35,07
11	00:100	20,74	24,53	25,04	24,97	25,04	25,30	24,91	25,06

TABELA II - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, a vários valores do fator tempo (W/F)*, para 1,2 e 3 gramas de catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$.

Massa de catalisador					
1 grama		2 gramas		3 gramas	
W/F	Conversão	W/F	Conversão	W/F	Conversão
15,38	67,00	15,40	62,69	15,95	40,50
7,00	46,80	8,10	39,97	11,28	33,24
4,81	37,93	5,30	26,04	9,26	30,27
3,85	34,31	4,27	23,30	6,89	25,80
3,20	32,55	3,42	18,00	5,50	23,10
-	-	-	-	4,62	20,59
-	-	-	-	3,85	18,03

* W/F - fator tempo em g.h/mol.

TABELA III - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, a diversos fluxos de alimentação de isopropanol, e a várias temperaturas.

Temperatura (°C)					
330		350		370	
Fluxo (ml/h)	Conversão (%)	Fluxo (ml/h)	Conversão (%)	Fluxo (ml/h)	Conversão (%)
8,50	37,19	10,50	50,50	8,00	68,71
14,50	29,00	14,50	40,50	14,50	49,16
20,00	22,02	20,00	33,24	20,00	39,50
30,00	15,30	25,00	30,27	25,00	34,14
40,00	13,00	33,50	25,80	33,50	29,00
51,50	11,05	42,00	23,10	40,00	26,30
-	-	50,00	20,59	50,00	23,50
-	-	60,00	18,03	-	-

TABELA IV - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função da temperatura e a vários fluxos de alimentação do isopropanol.

Fluxo (ml/h)	Temperatura (°C)			
	300	330	350	370
14,50	15,00	29,00	40,50	49,16
20,00	-	22,02	33,24	39,50

TABELA V - Velocidade de desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função da fração molar da acetona.

Fluxo (ml/h)	Fração molar de acetona na alimentação	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
		Conversão (%)		40,50	27,70	25,80
15,00	Velocidade (moles/h.g.cat)	0,0263	0,0144	0,0101	0,0062	0,0028

TABELA VI - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol, baseada na taxa de evolução do gás hidrogênio, em função do tempo de reação.

Tempo de reação (horas)	Conversão (%)
0,00	34,80
0,16	30,30
0,33	29,80
0,50	29,70
1,00	33,05
1,50	33,15
2,00	33,15
2,50	33,69
3,00	33,80
4,00	33,19
5,00	34,85
6,00	33,90
7,00	33,31
9,00	32,90
11,00	33,19
12,00	34,32
13,00	33,11
24,00	30,10
25,00	30,60
27,00	31,35
31,00	31,14
40,00	31,14

TABELA VII - Velocidade de desidrogenação do isopropanol
(X/(W/F), baseada na taxa de evolução do
gás hidrogênio, em função do fator tempo
(W/F).

Temperatura					
330 °C		350 °C		370 °C	
W/F	X/(W/F)	W/F	X/(W/F)	W/F	X/(W/F)
27,27	0,0137	22,06	0,0229	28,84	0,0238
15,96	0,0182	15,96	0,0254	15,96	0,0308
11,54	0,0190	11,28	0,0295	11,54	0,0336
7,69	0,0199	6,89	0,0327	9,26	0,0369
5,77	0,0225	6,89	0,0374	6,89	0,0421
4,48	0,0246	5,50	0,0420	5,77	0,0456
-	-	4,62	0,0446	4,62	0,0509
-	-	3,85	0,0469	-	-

W/F - fator tempo em g.h/mol

X/(W/F) - velocidade de reação em mol/g de cat. h

TABELA VIII - Velocidade inicial de desidrogenação do isopropanol em função da temperatura, a partir da figura 9, para cálculo da energia de ativação.

Vi (mols/h g de cat.)	T (°C)	ln(Vi)	1/Tx10 ⁻³ (1/k)
0,0330	330	-3,41	1,66
0,0580	350	-2,85	1,60
0,0775	370	-2,56	1,55

TABELA IX - Teste de 1.^a ordem de reação de acordo com o modelo clássico (17)
para desidrogenação do isopropanol.

Temp. (°C)	Equação integrada para reação de 1. ^a ordem	Conversão (%) / Fluxo de alimentação de isopropanol (ml/h)													
330	$\log \frac{(1,141+y)}{(0,533+y)} - 0,330 = 6,1525 \frac{1}{F}$	9,00	10,00	12,00	15,00	20,00	30,00	40,00	45,00	50,00	52,00	53,00	53,20	53,29	
		54,04	48,34	39,75	31,12	22,37	13,33	8,38	6,46	4,50	3,46	2,54	2,12	1,58	
350	$\log \frac{(4,555+y)}{(0,820+y)} - 0,745 = 5,3440 \frac{1}{F}$	14,00	17,00	22,00	30,00	40,00	50,00	60,00	70,00	80,00	81,00	81,50	81,90	81,99	
		56,79	45,00	34,30	23,73	16,35	11,78	8,55	5,96	3,17	2,69	2,33	1,79	1,34	
370	$\log \frac{(13,93+y)}{(0,933+y)} - 1,174 = 5,0755 \frac{1}{F}$	16,00	18,00	20,00	25,00	30,00	40,00	60,00	70,00	80,00	90,00	92,00	93,20	93,29	
		58,52	51,40	45,72	35,43	28,54	19,86	10,89	8,13	5,83	3,43	2,69	1,69	1,27	

F - fluxo de alimentação de isopropanol (ml/h)

y - moles de acetona ou hidrogênio em um tempo t.

TABELA X - Condições das reações cujos produtos foram submetidos à cromatografia gasosa. Os respectivos cromatogramas são apresentados nas figuras 16 a 45.

Reação Nº	Temp. da reação (°C)	Fração molar da acetona na alimentação	Fluxo de alimentação (ml/h)	Composição atômica do catalisador Cr ₂ O ₃ :ZnO
01	350	0,2	20,0	40:60
02	350	0,4	20,0	40:60
03	350	0,5	20,0	40:60
04	350	0,6	20,0	40:60
05	350	0,8	20,0	40:60
06	370	0,0	8,0	40:60
07	370	0,0	14,5	40:60
08	370	0,0	20,0	40:60
09	370	0,0	25,0	40:60
10	370	0,0	33,5	40:60
11	370	0,0	40,0	40:60
12	350	0,0	15,0	100:00
13	350	0,0	15,0	10:90
14	350	0,0	15,0	20:80
15	350	0,0	15,0	30:70
16	350	0,0	15,0	40:60
17	350	0,0	15,0	50:50
18	350	0,0	15,0	60:40
19	350	0,0	15,0	70:40
20	350	0,0	15,0	80:20
21	350	0,0	15,0	90:10
22	350	0,0	15,0	00:100
23	330	0,0	8,5	40:60
24	330	0,0	14,5	40:60
25	330	0,0	20,0	40:60
26	330	0,0	30,0	40:60

Cont.

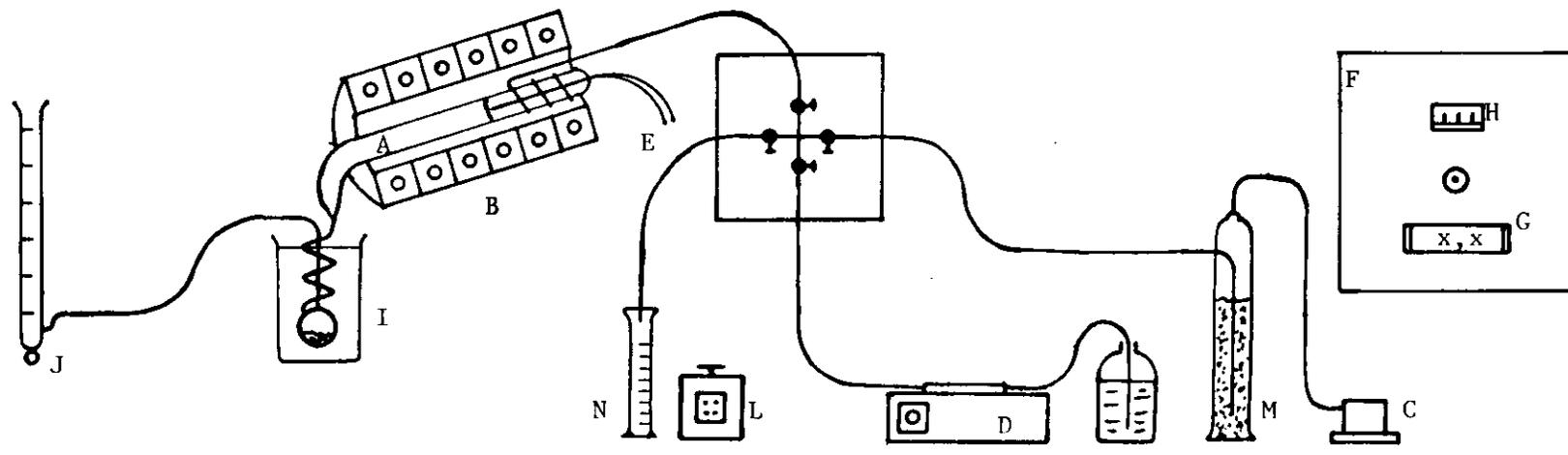
Reação Nº	Temp. da reação (°C)	Fração molar da acetona na alimentação	Fluxo de alimentação (ml/h)	Composição atômica do catalisador Cr ₂ O ₃ :ZnO
27	350	0,0	51,5	40:60
28	350	0,2	15,0	40:60
29	350	0,4	15,0	40:60
30	350	0,5	15,0	40:60
31	350	0,6	15,0	40:60
32	350	0,8	15,0	40:60
33	350	0,0	10,5	40:60
34	350	0,0	14,5	40:60
35	350	0,0	20,0	40:60
36	350	0,0	25,0	40:60
37	350	0,0	33,5	40:60
38	350	0,0	42,0	40:60
39	350	0,0	50,0	40:60
40	350	0,0	60,0	40,60
41	300	0,0	15,0	40:60
42	330	0,0	40,0	40:60
43	350	0,0	15,0	40:60
44	350	0,0	20,0	40:60

TABELA XI - Resultados das medidas de área específica efetuadas em catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ através da adsorção de N_2 .

Composição atômica do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$	Área específica (m^2/g de cat.)
00:100	2,582
30:70	11,070
40:60	20,095
50:50	31,936
60:40	46,393
100:00	7,095

TABELA XII - Análise dos catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ por Difração de Raio-X. Dados relativos as distâncias interplanares (d , em ângstrons) e das intensidades relativas (I/I_0).

Composição atômica do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$	Difração de Raio-X				Difratograma Fase
	Experimental		Literatura(62)		
	d	I/I_0	d	I/I_0	
30:70	2,957	30,5	3,110	30,0	ZnO
	2,477	100,0	2,660	100,0	
	2,086	17,5	2,083	16,0	ZnCr_2O_4
	1,477	42,3	1,472	40,0	
40:60	3,310	10,5	3,390	10,0	ZnO
	2,602	40,1	2,460	50,0	
	2,517	100,0	2,511	100,0	ZnCr_2O_4
	1,627	36,7	1,603	35,0	
50:50	2,987	22,9	2,890	20,0	ZnO
	1,478	53,6	1,480	60,0	
	2,517	100,0	2,511	100,0	ZnCr_2O_4
	1,607	36,8	1,603	35,0	
60:40	2,667	51,2	2,460	50,0	ZnO
	2,142	29,9	2,300	20,0	
	2,513	100,0	2,511	100,0	ZnCr_2O_4
70:30	2,517	100,0	2,511	100,0	ZnCr_2O_4
	1,478	41,7	1,472	40,0	
	1,492	27,7	1,465	25,0	Cr_2O_3
	1,680	39,9	1,815	40,0	



- | | |
|------------------------|--------------------------------|
| A - Reator | H - Controlador de temperatura |
| B - Forno | I - Condensador |
| C - compressor | J - Fluxímetro de bolhas |
| D - Bomba peristáltica | L - Estabilizador de voltagem |
| E - Termopar | M - Dispositivo com sílica |
| F - Painel | N - Proveta |
| G - Milivoltímetro | |

FIGURA 1 - Esquema do sistema de reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo.

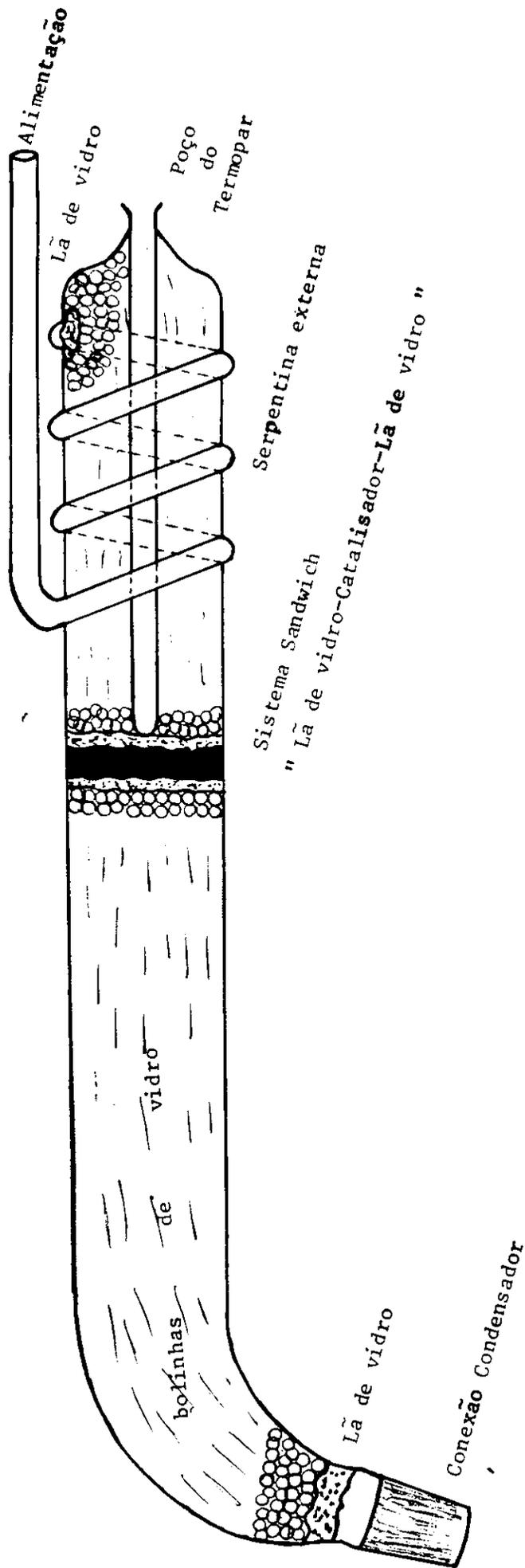


FIGURA 2 - Reator de leito fixo com fluxo contínuo

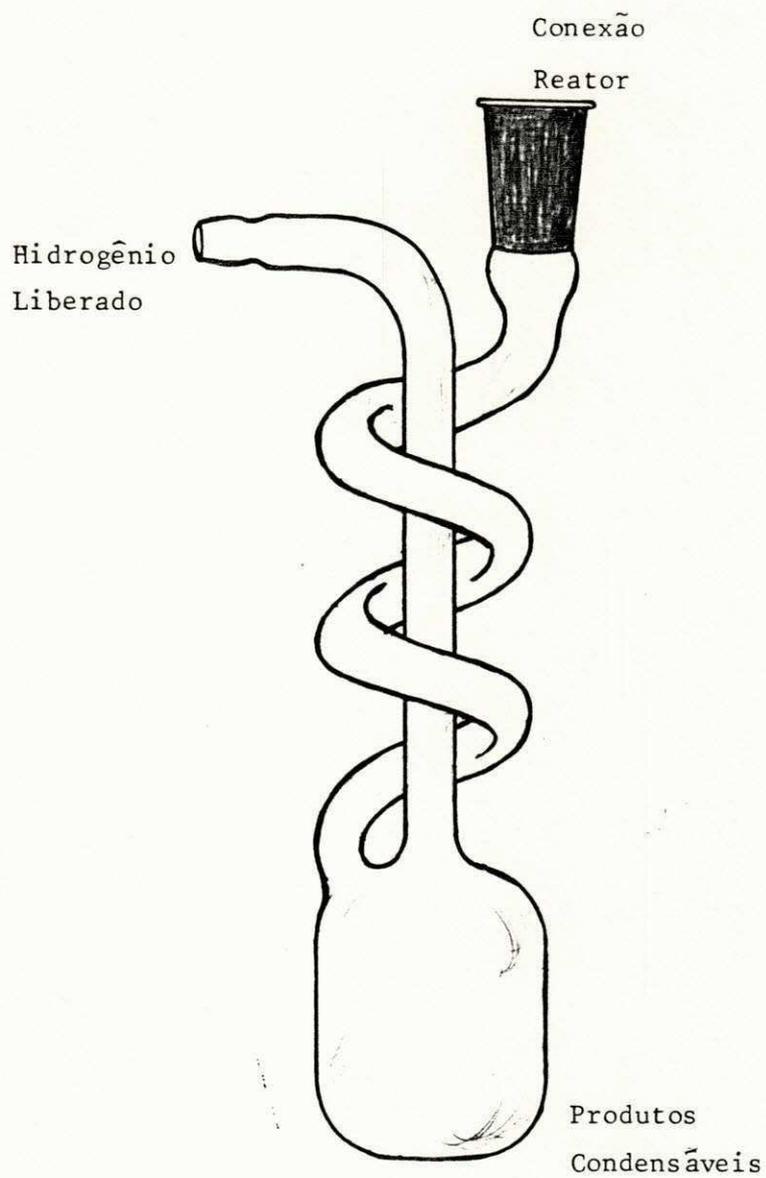


FIGURA 3 - Condensador

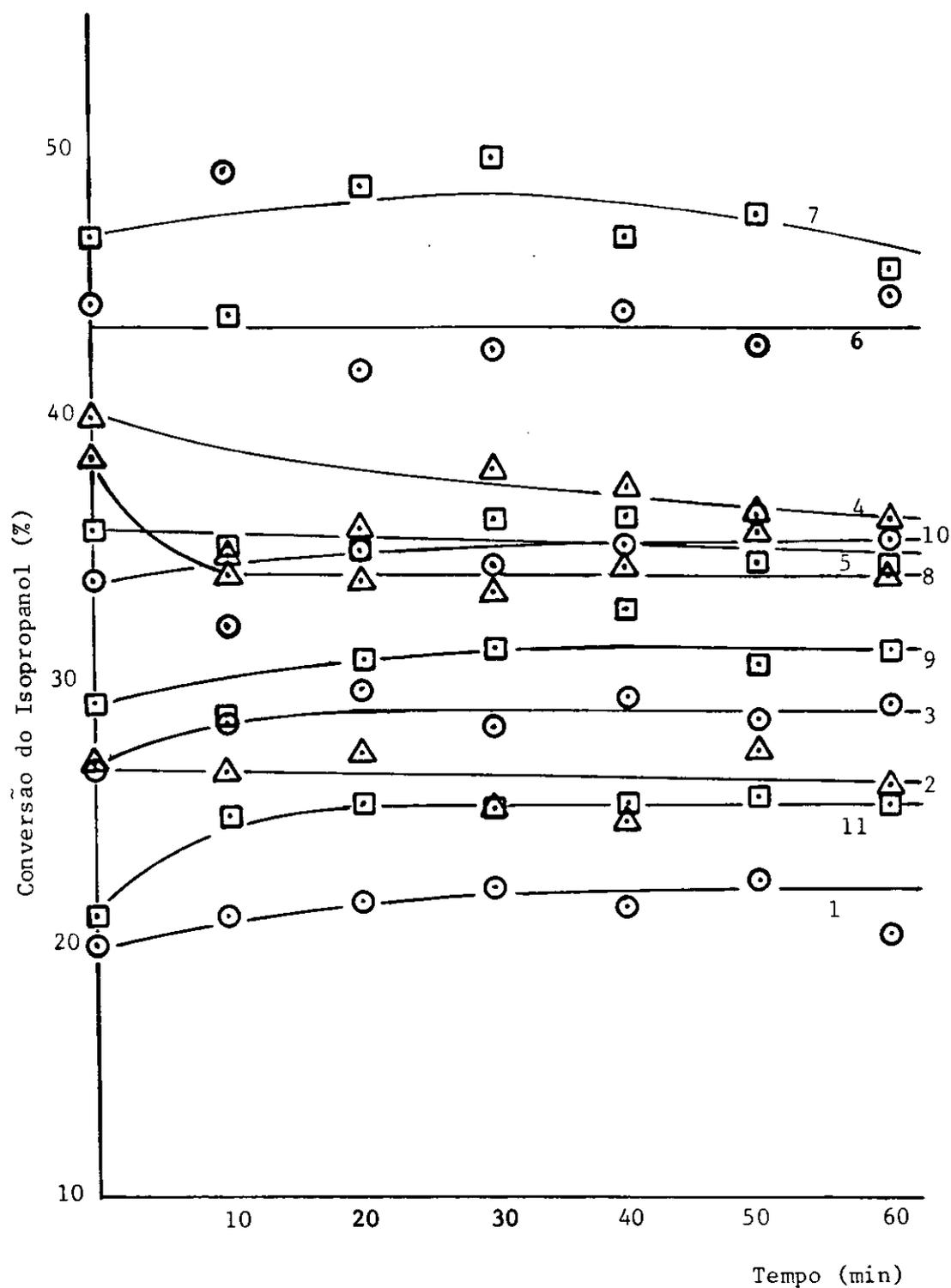


FIGURA 4 - Conversão percentual da desidrogenação do isopropanol em uma hora de reação, para cada uma das onze amostras preparadas do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$

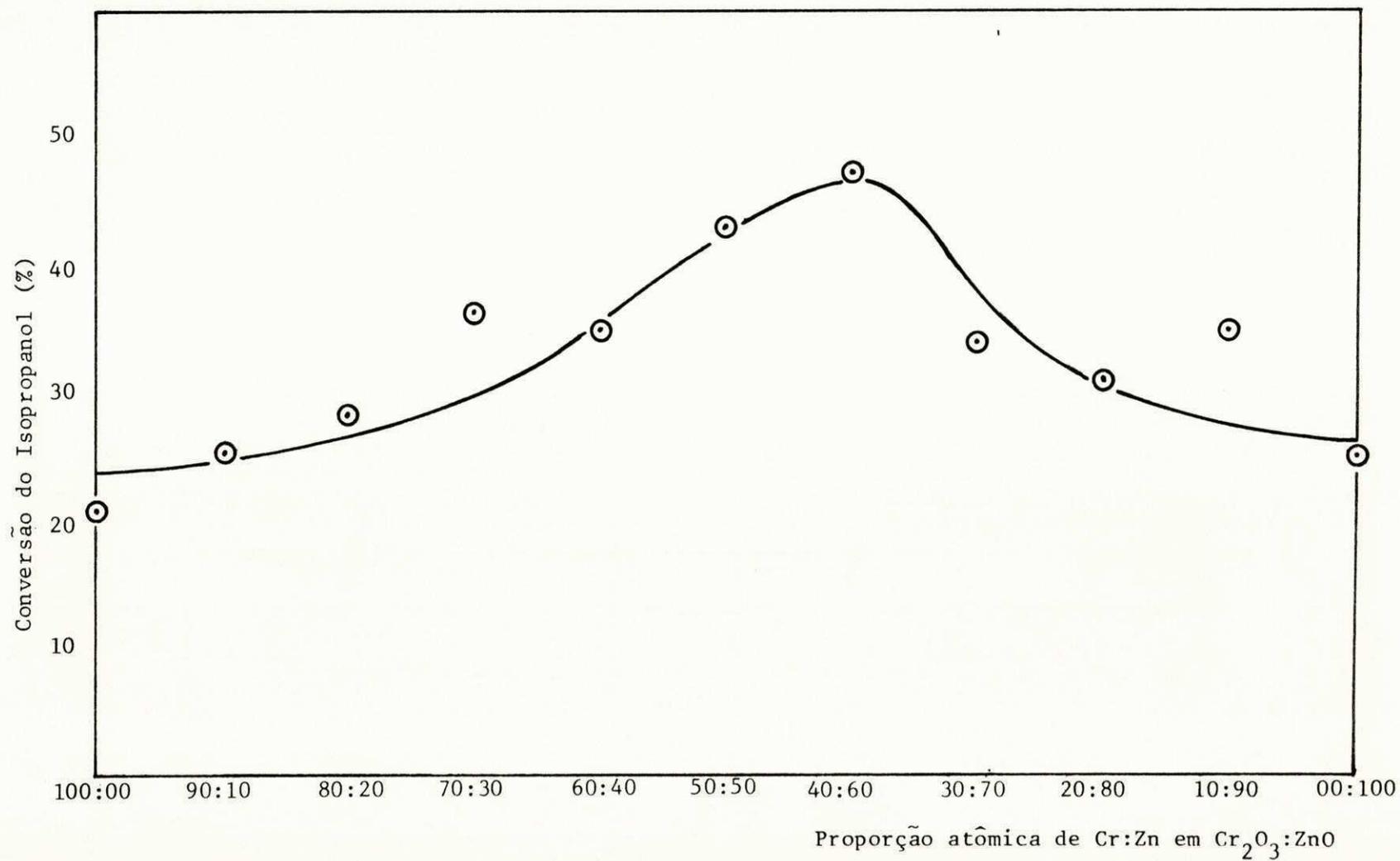


FIGURA 5 - Influência da composição do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, em proporção atômica de Cr:Zn, sobre a conversão da desidrogenação do isopropanol.

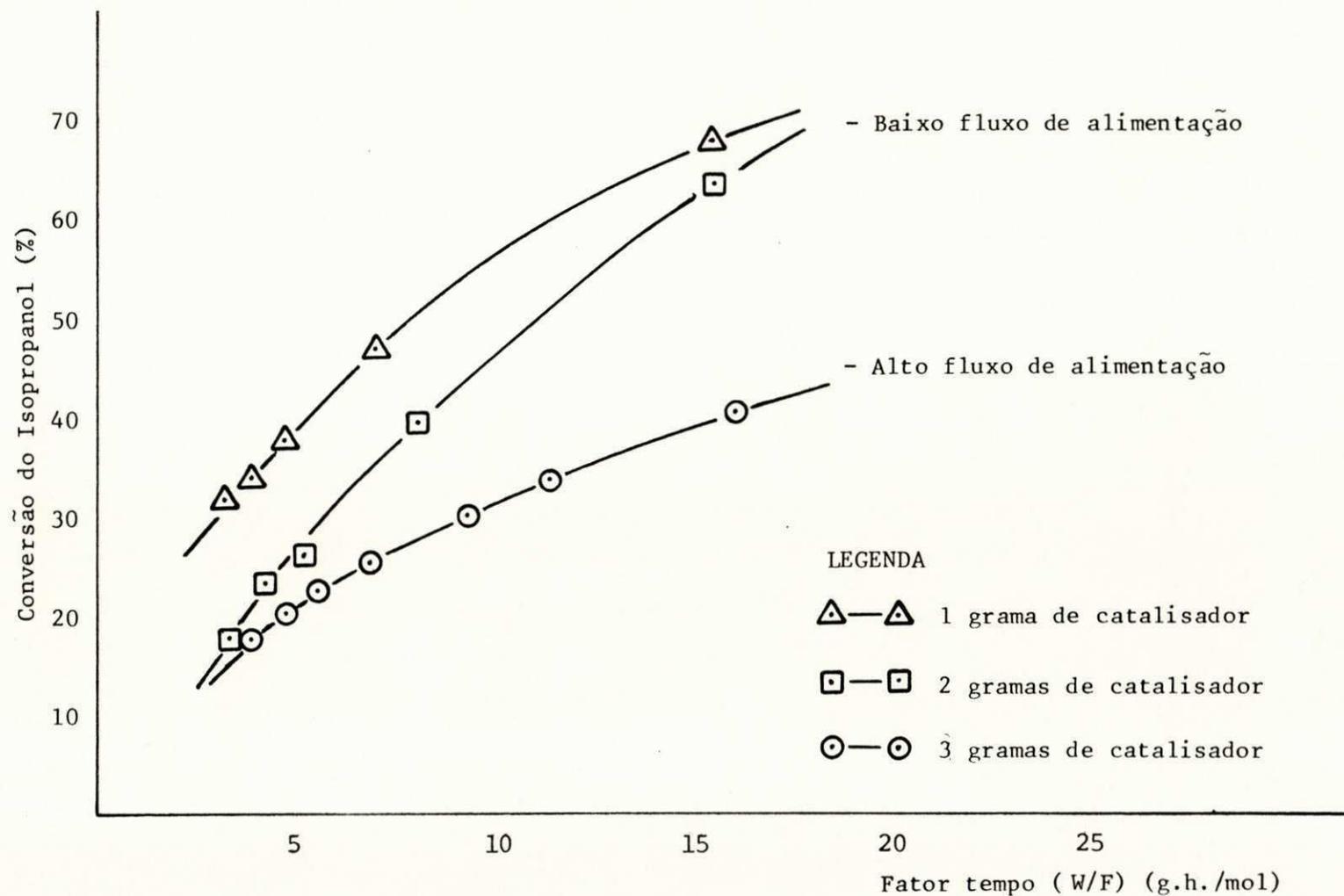


FIGURA 6 - Efeito do fator tempo (W/F) sobre a conversão da desidrogenação do isopropanol para 1, 2 e 3 gramas de catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60. Teste de difusão de filme (transporte de massa interface).

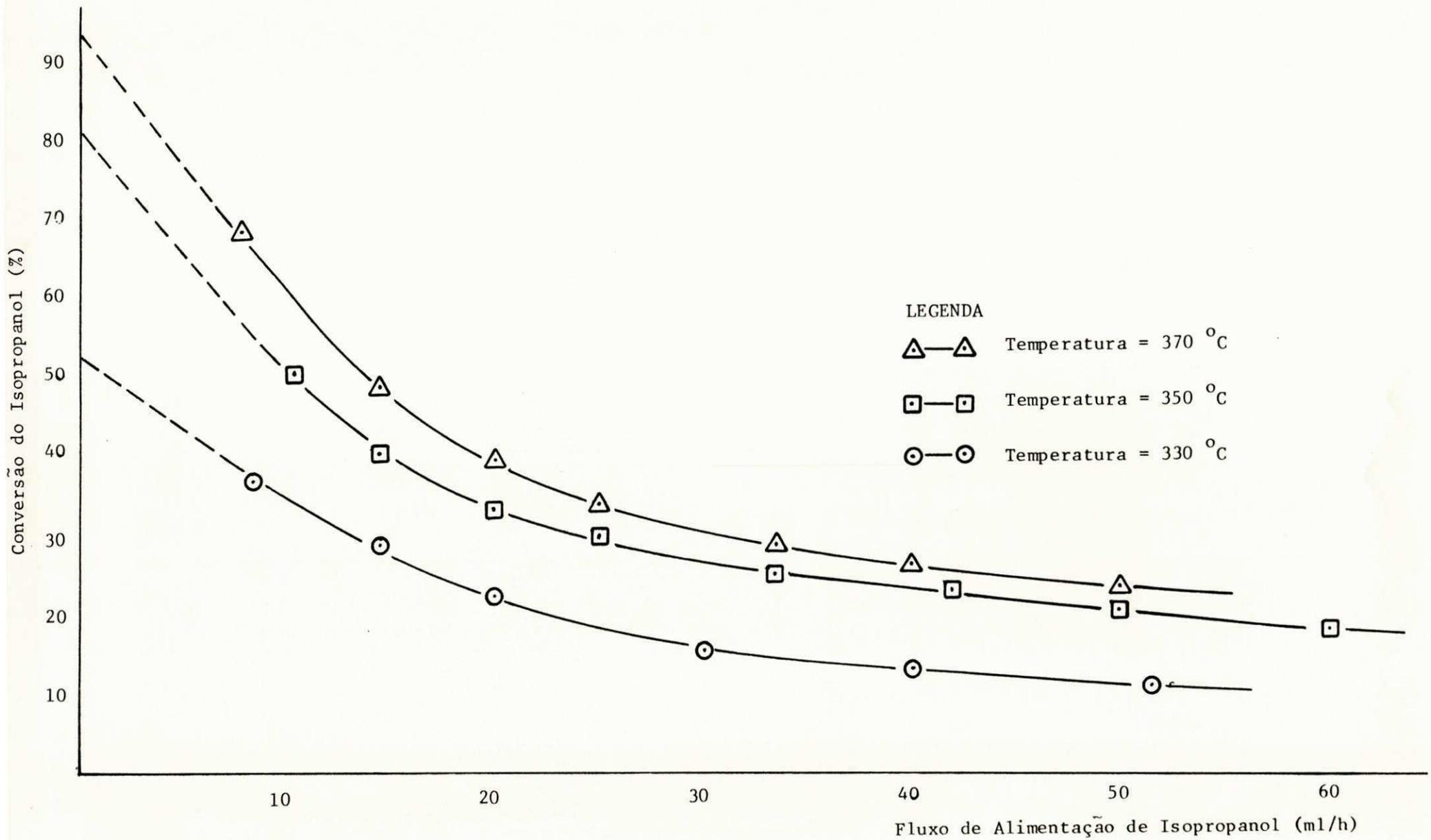


FIGURA 7 - Influência do fluxo de alimentação sobre a conversão da desidrogenação do isopropanol a várias temperaturas.

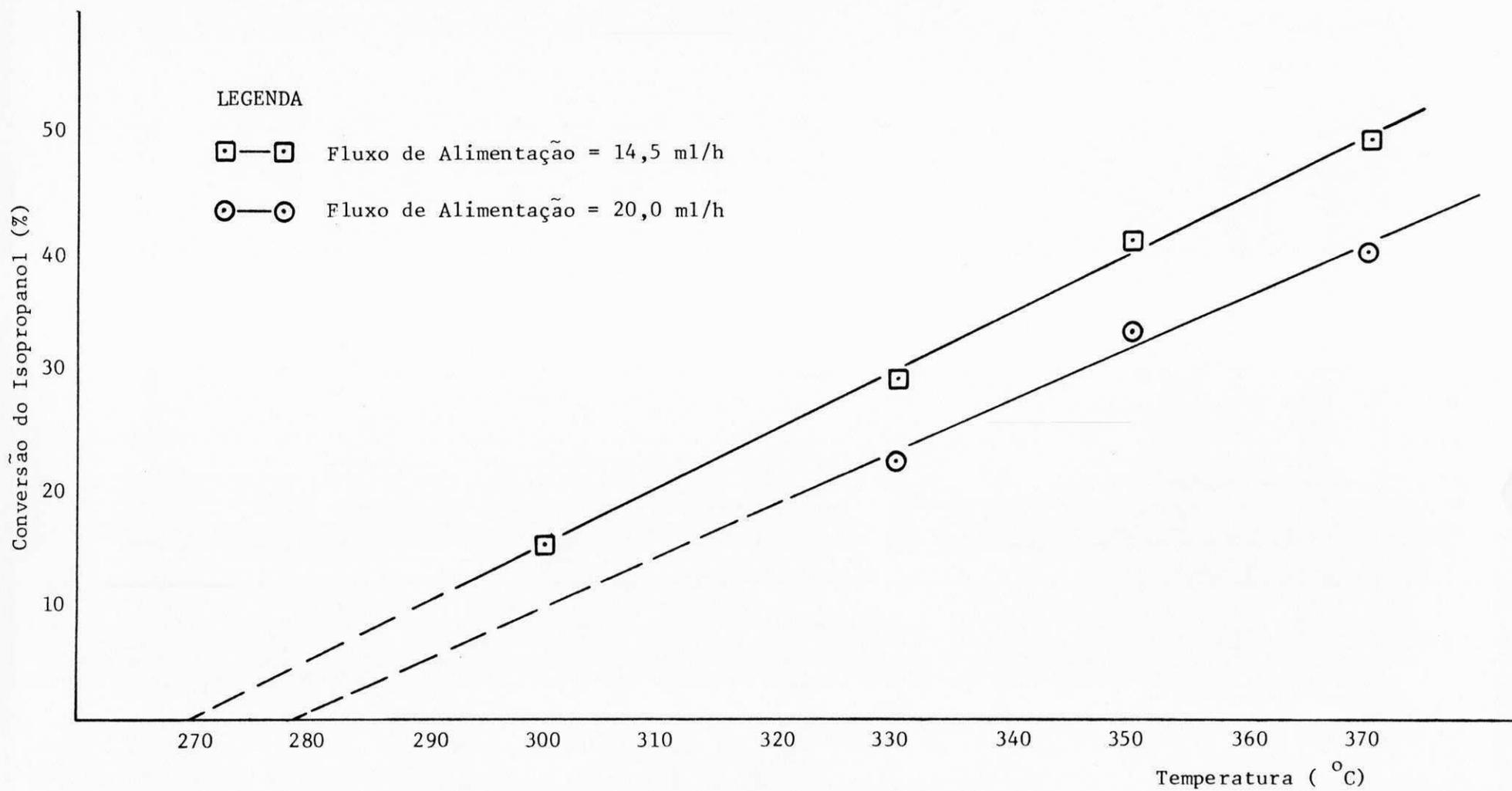


FIGURA 8 - Influência da temperatura de reação sobre a conversão percentual da desidrogenação do isopropanol.

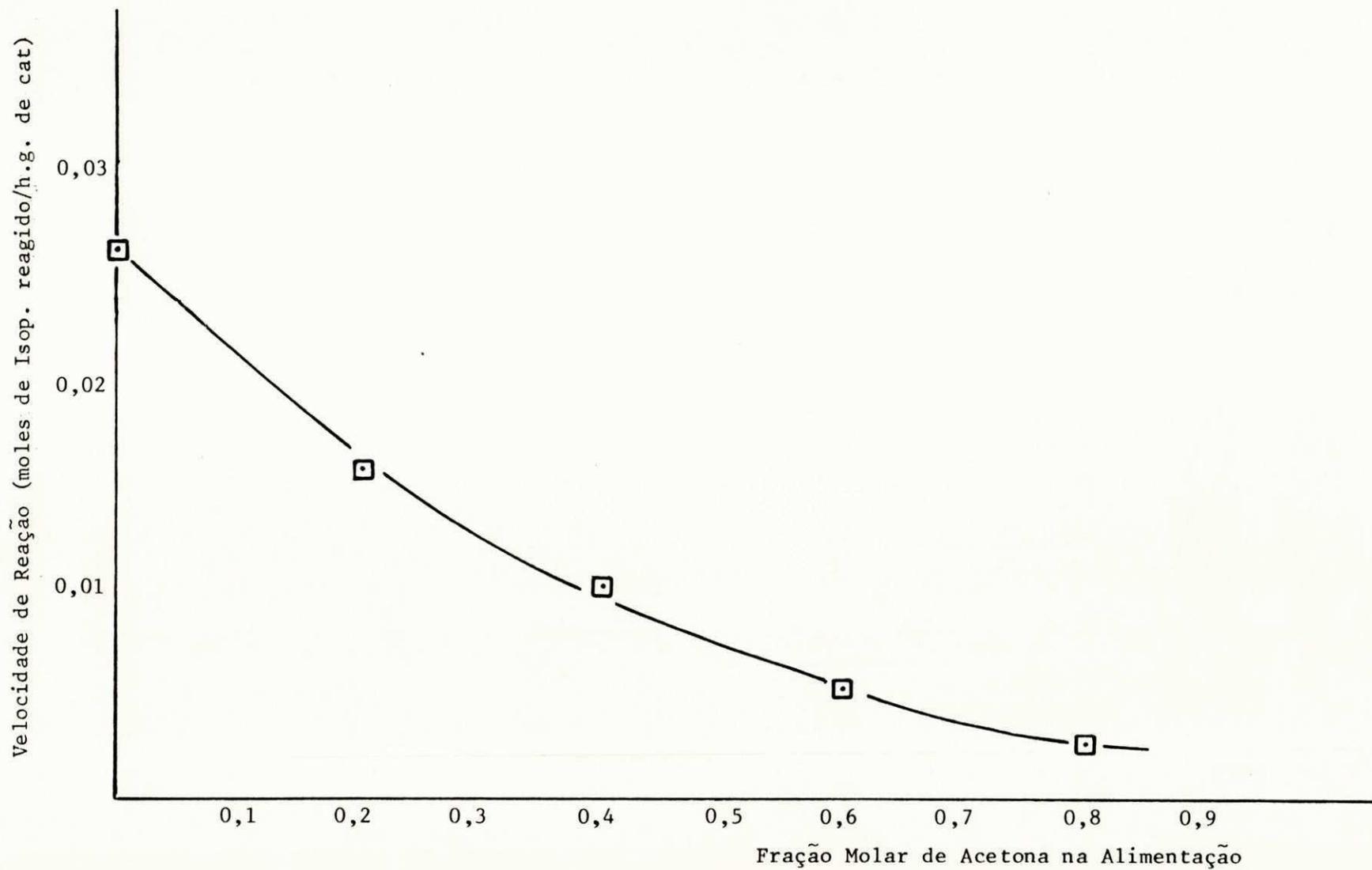


FIGURA 9 - Influência da fração molar da acetona na alimentação do isopropanol sobre a velocidade de desidrogenação do isopropanol.

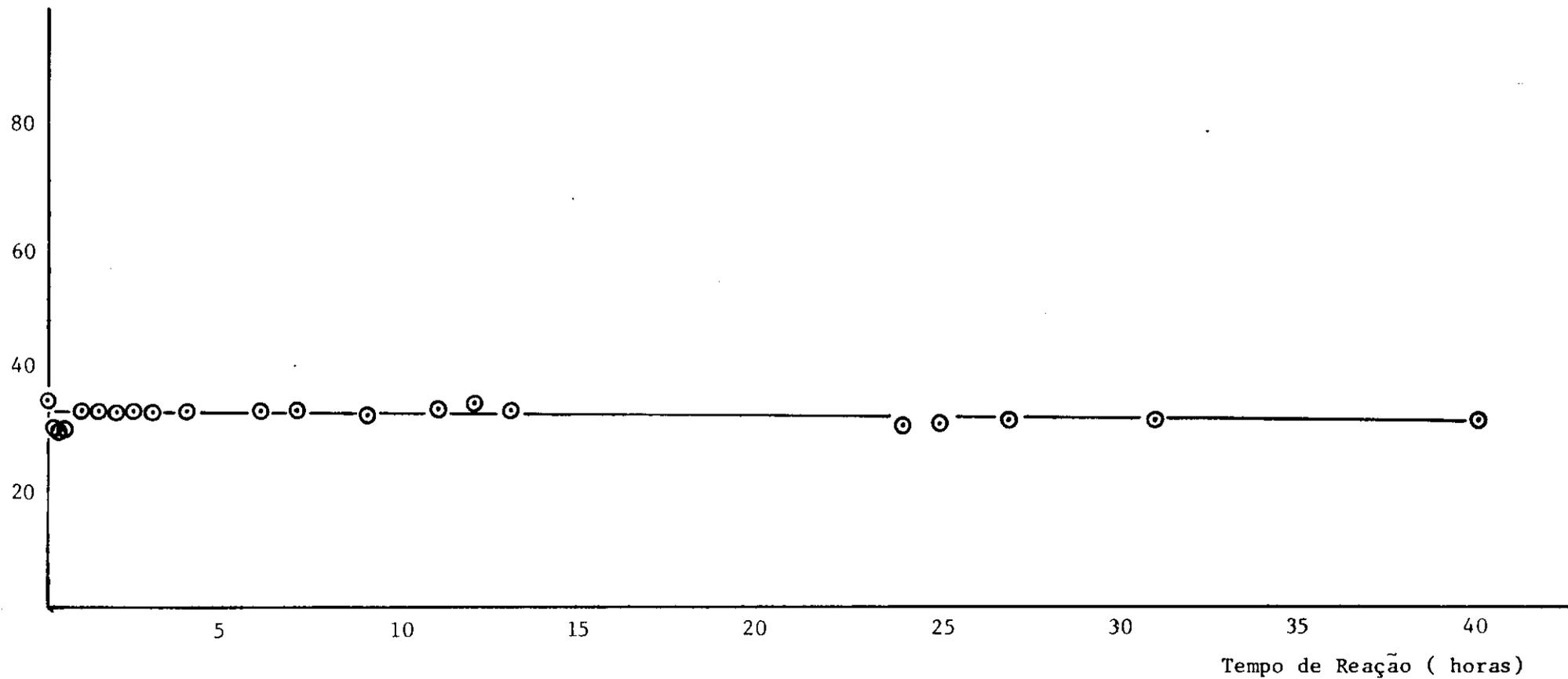
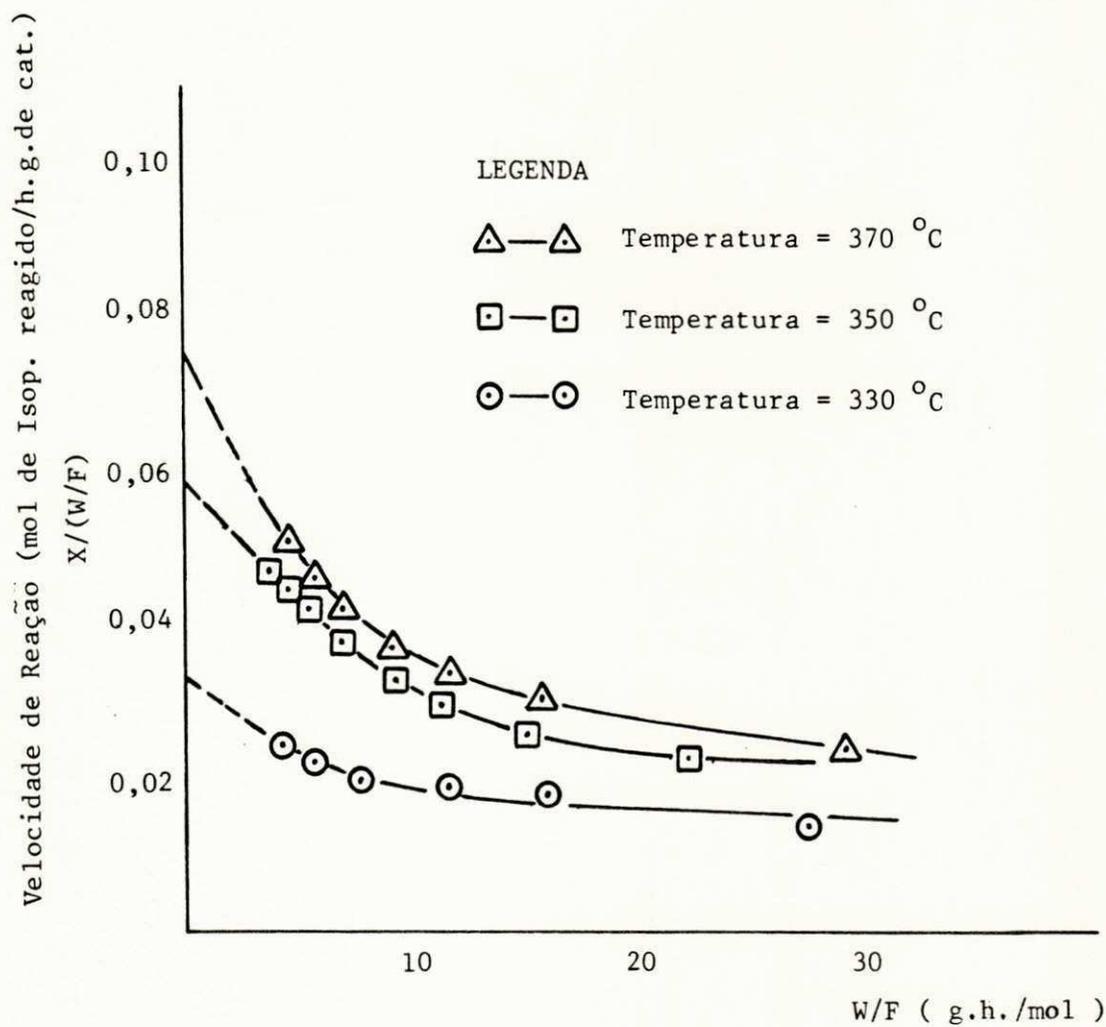


FIGURA 10 - Influência do tempo de reação sobre a atividade do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 40:60, na reação de desidrogenação do isopropanol.

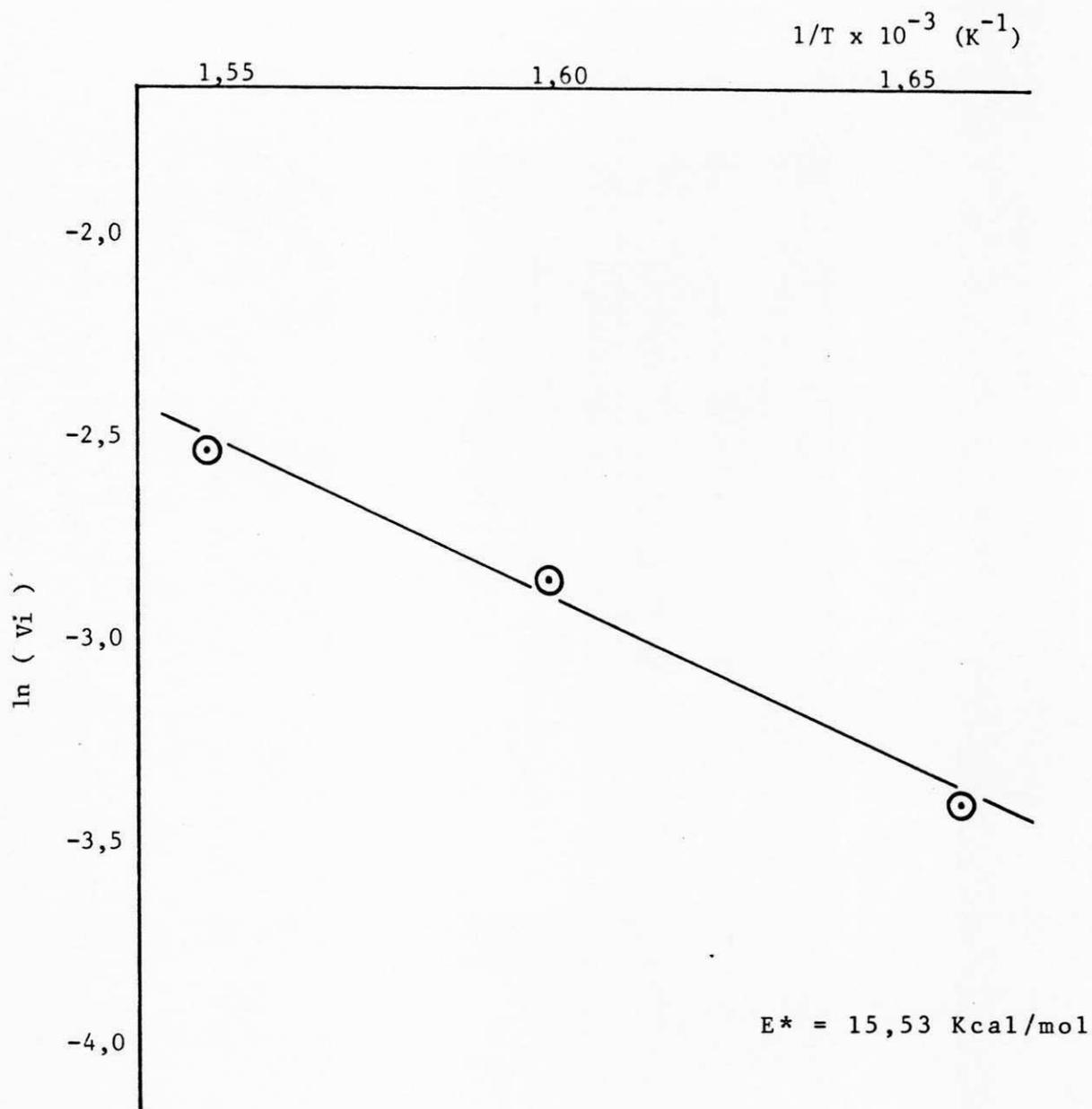


$$V_{i_{330^{\circ}\text{C}}} = 0,0330 \text{ mol/g.cat.h}$$

$$V_{i_{350^{\circ}\text{C}}} = 0,0580 \text{ mol/g.cat.h}$$

$$V_{i_{370^{\circ}\text{C}}} = 0,0775 \text{ mol/g.cat.h}$$

FIGURA 11 - Influência do fator tempo (W/F) sobre a velocidade de reação de desidrogenação do isopropanol. Determinação das velocidades iniciais (V_i).



V_i - Velocidade inicial em moles/h g. de cat.

FIGURA 12 - Gráfico de Arrhenius para desidrogenação do isopropanol em catalisador de $Cr_2O_3:ZnO$ de composição atômica 40:60.

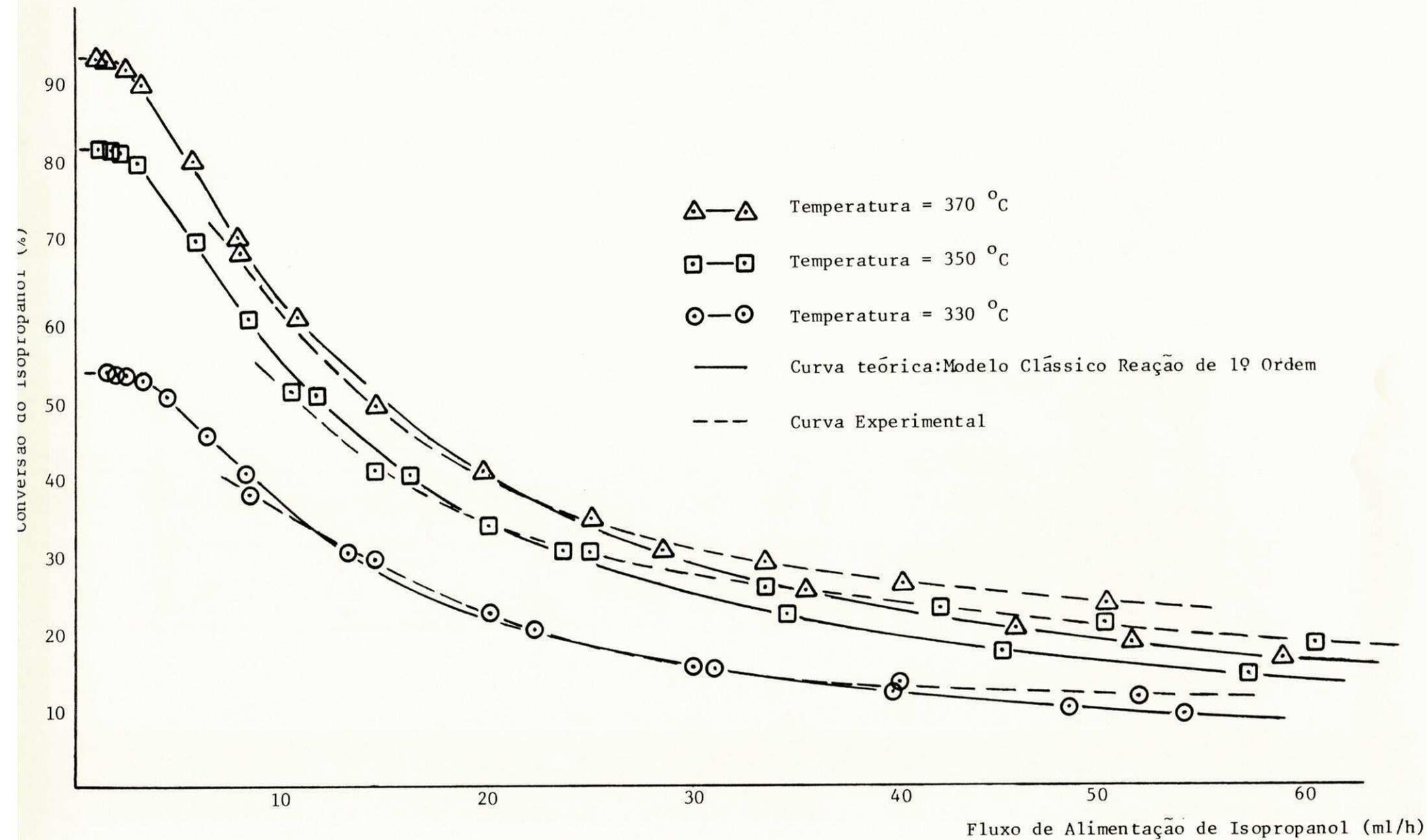


FIGURA 13 - Modelo clássico para teste 1.^a ordem de reação.

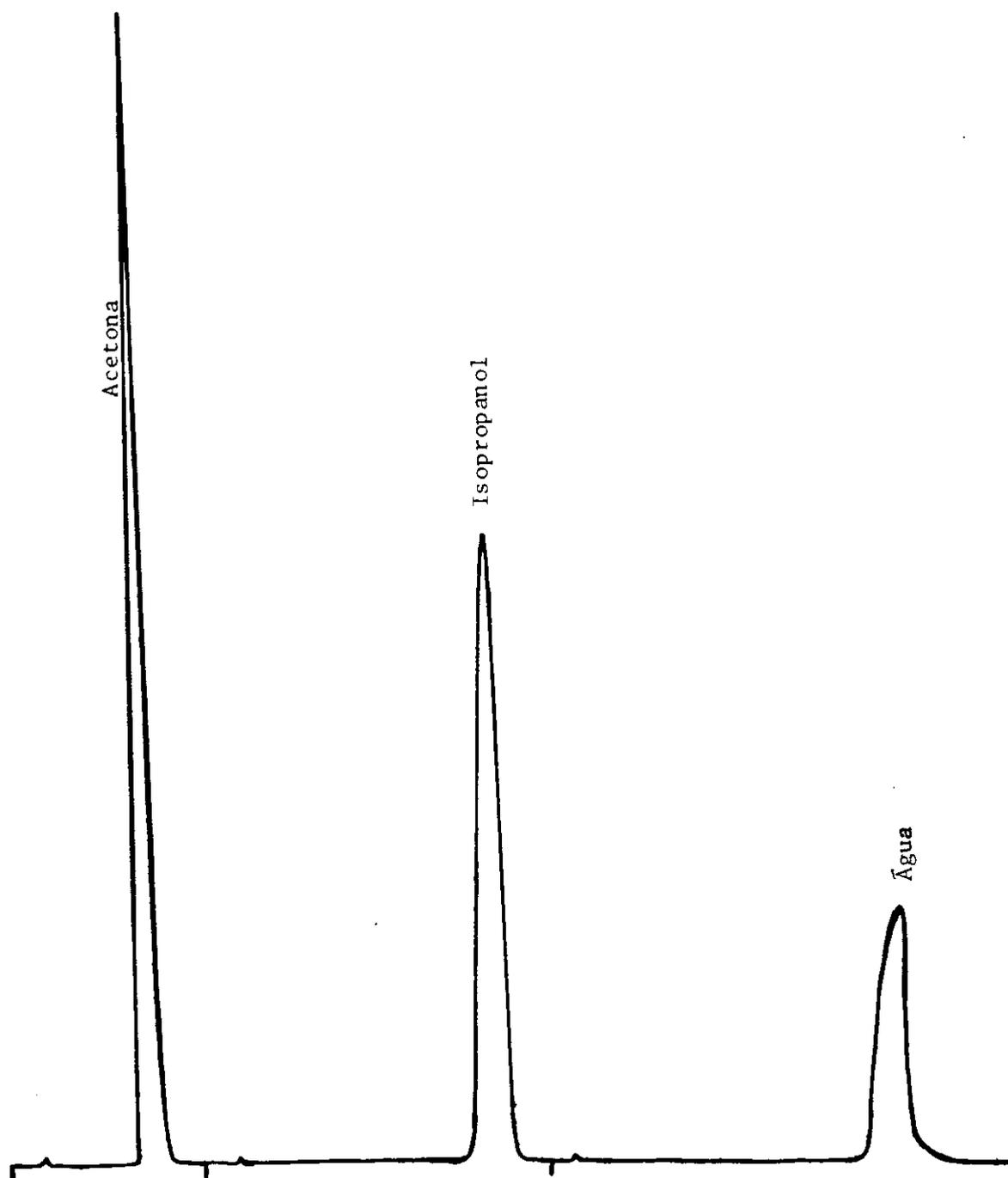


FIGURA 14 - Cromatograma padrão das substâncias acetona, isopropanol e água, respectivamente.

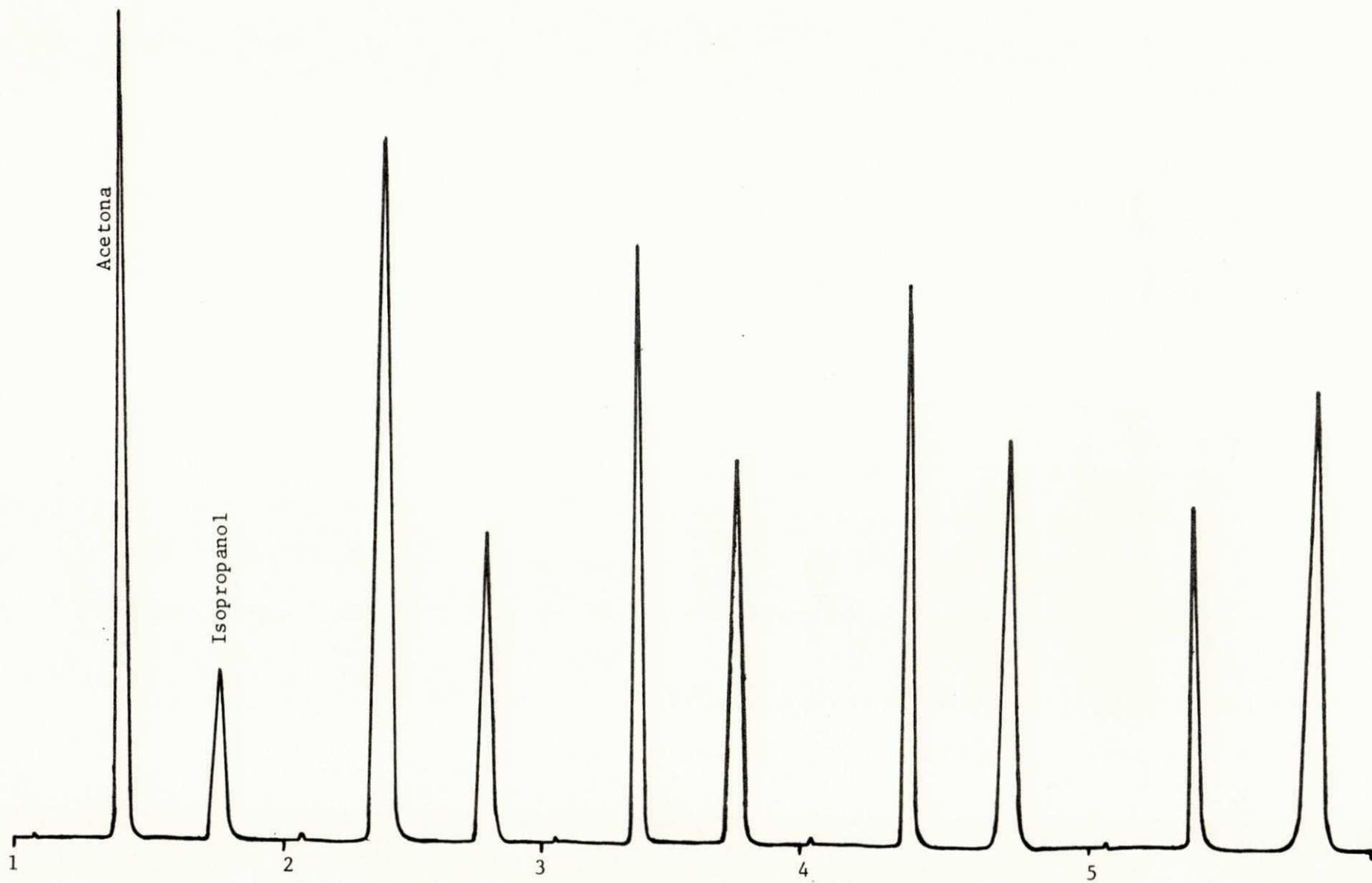


FIGURA 15 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

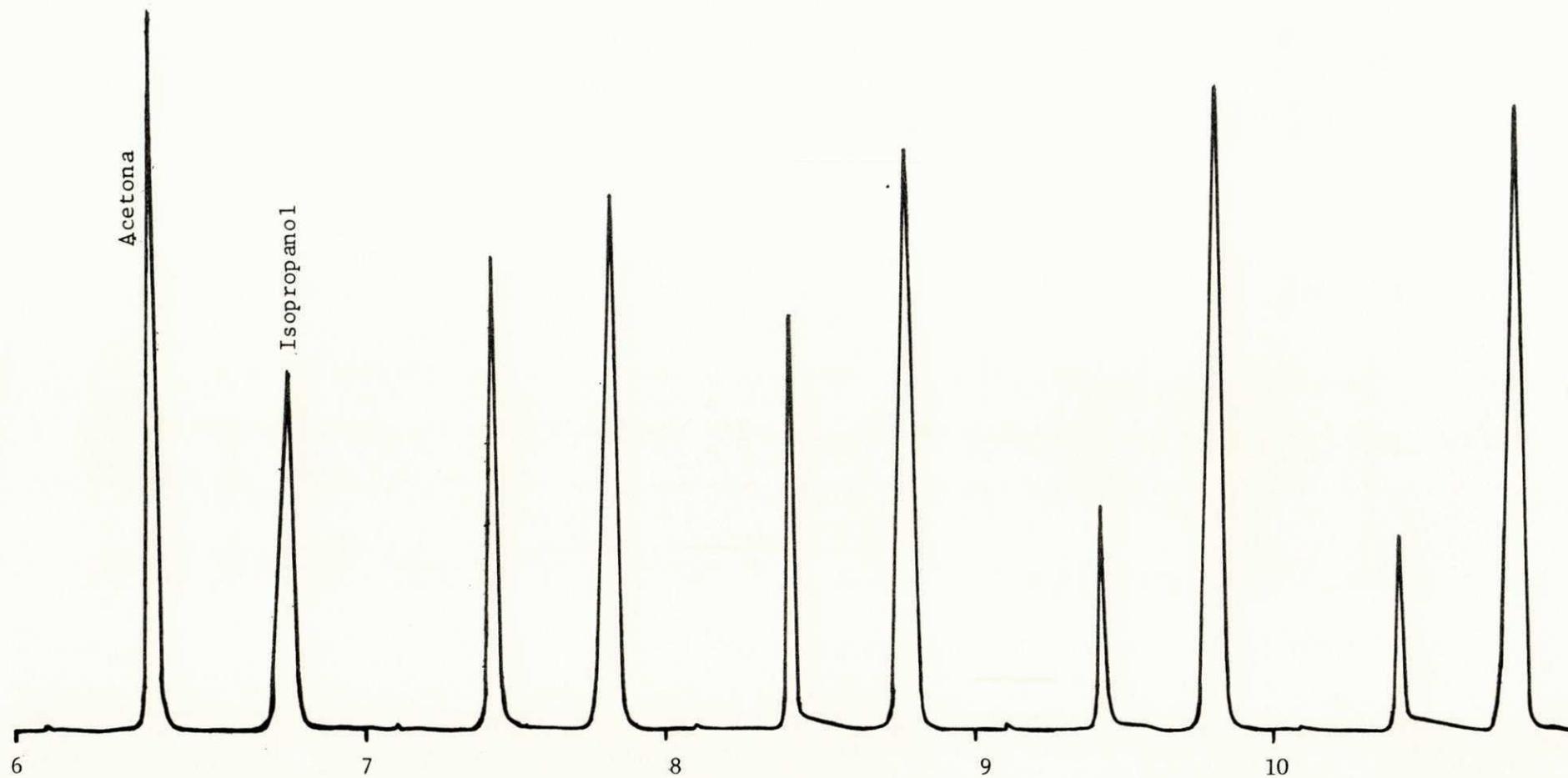


FIGURA 16 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

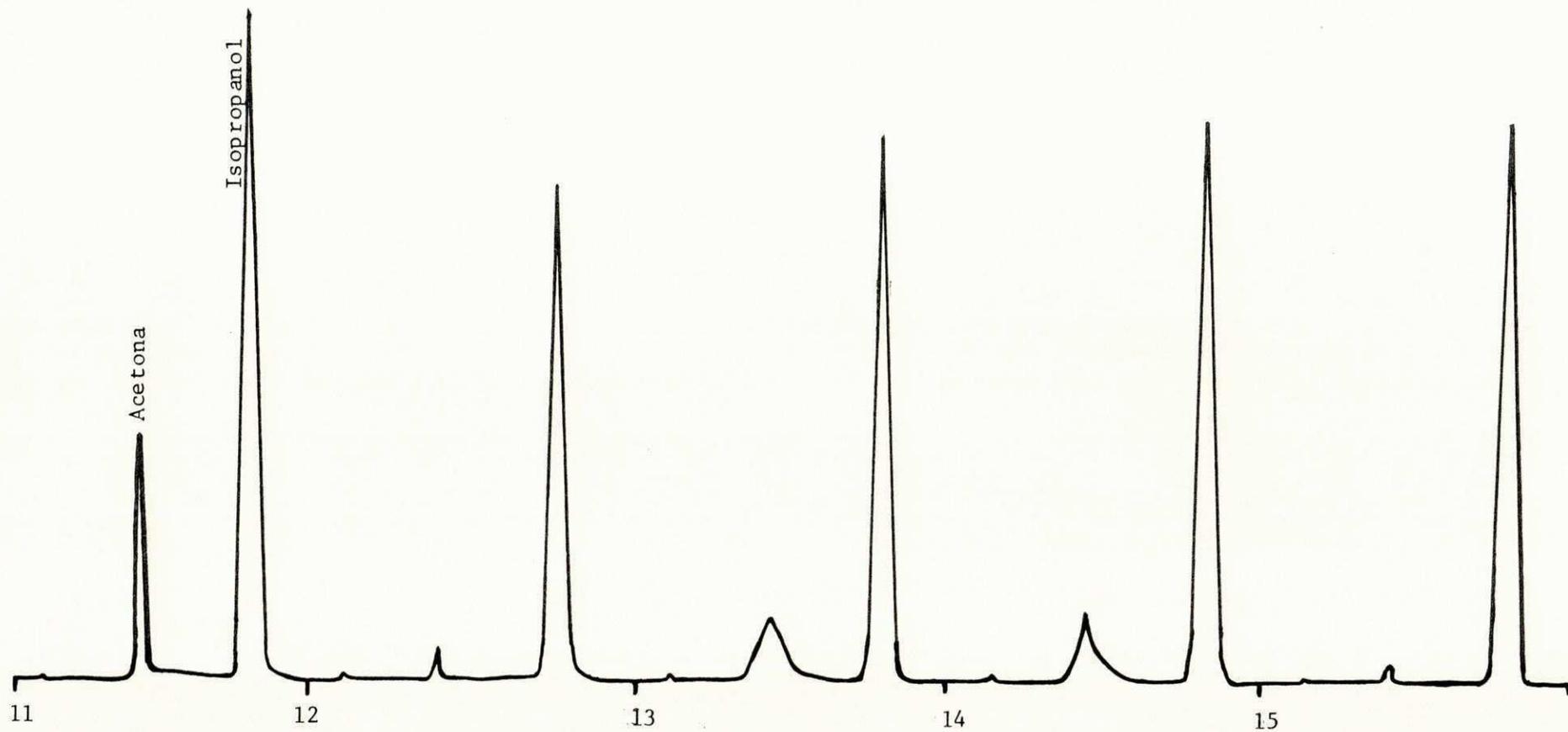


FIGURA 17 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

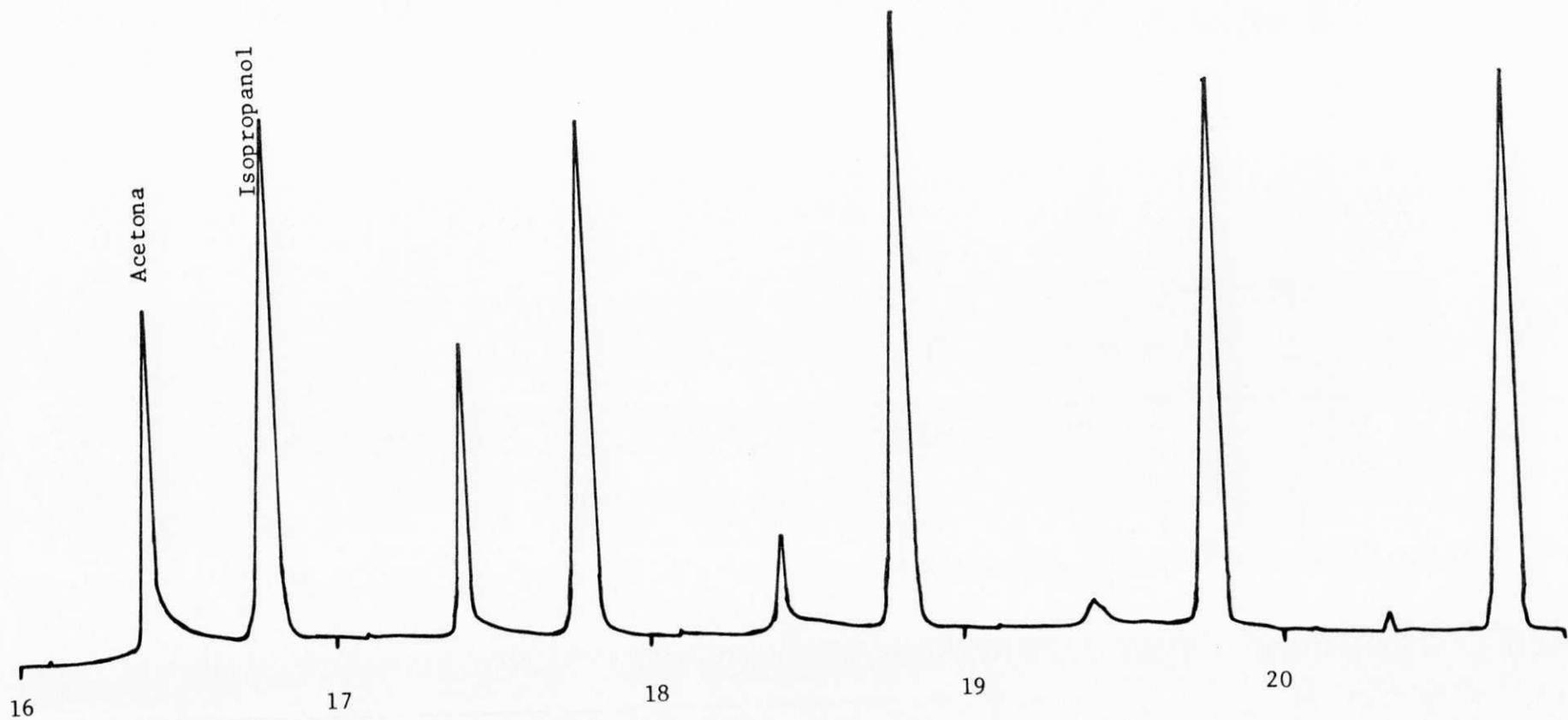


FIGURA 18 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.



FIGURA 19 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

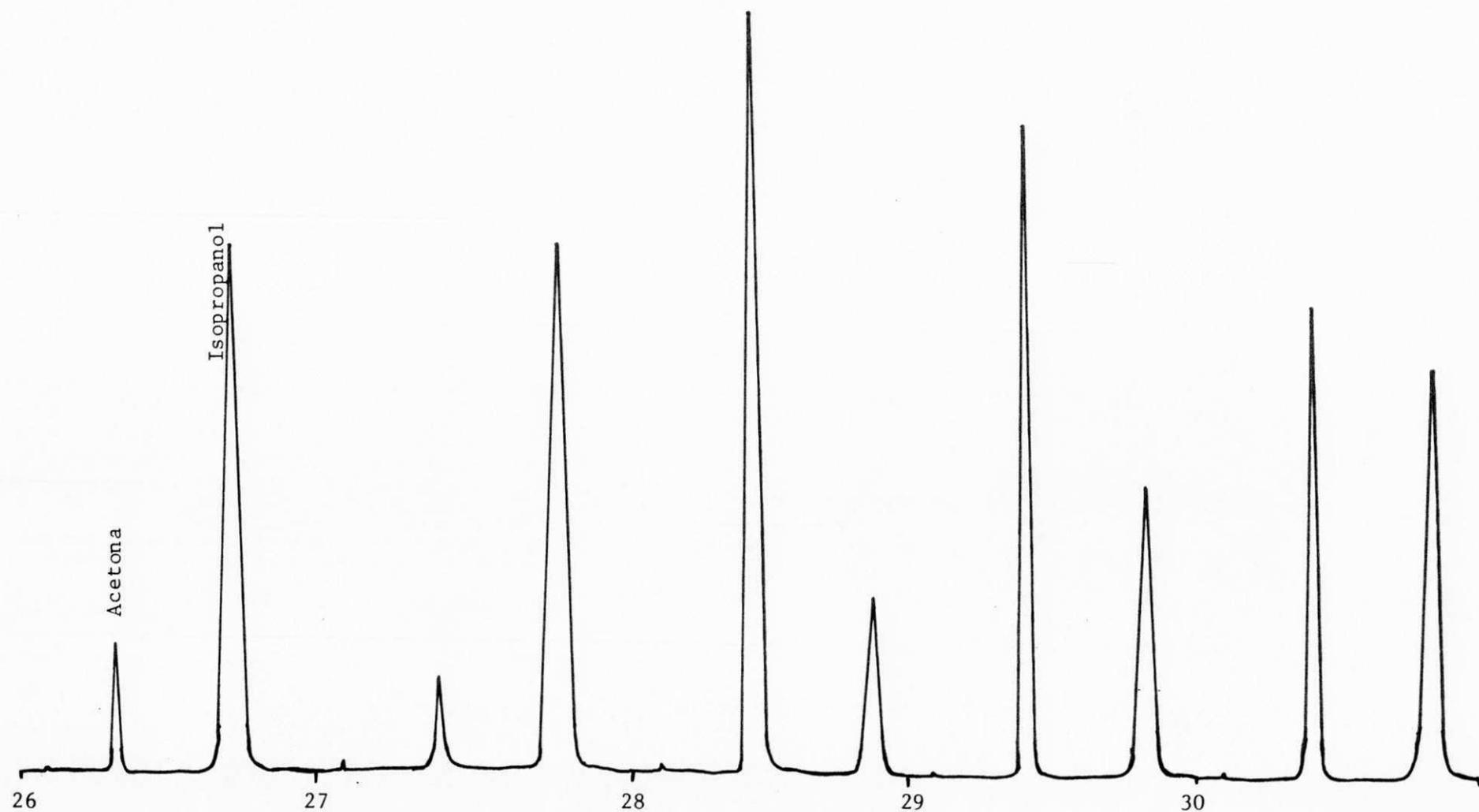


FIGURA 20 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

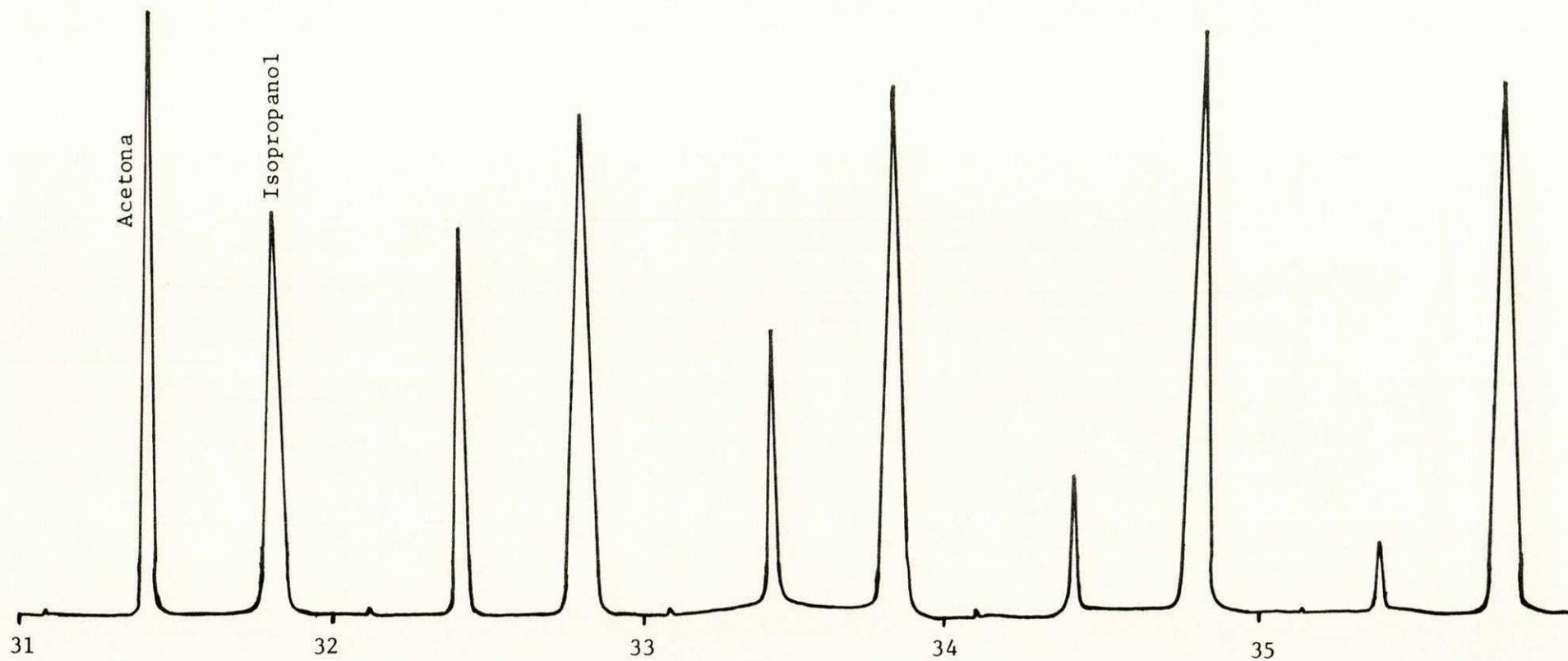


FIGURA 21 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

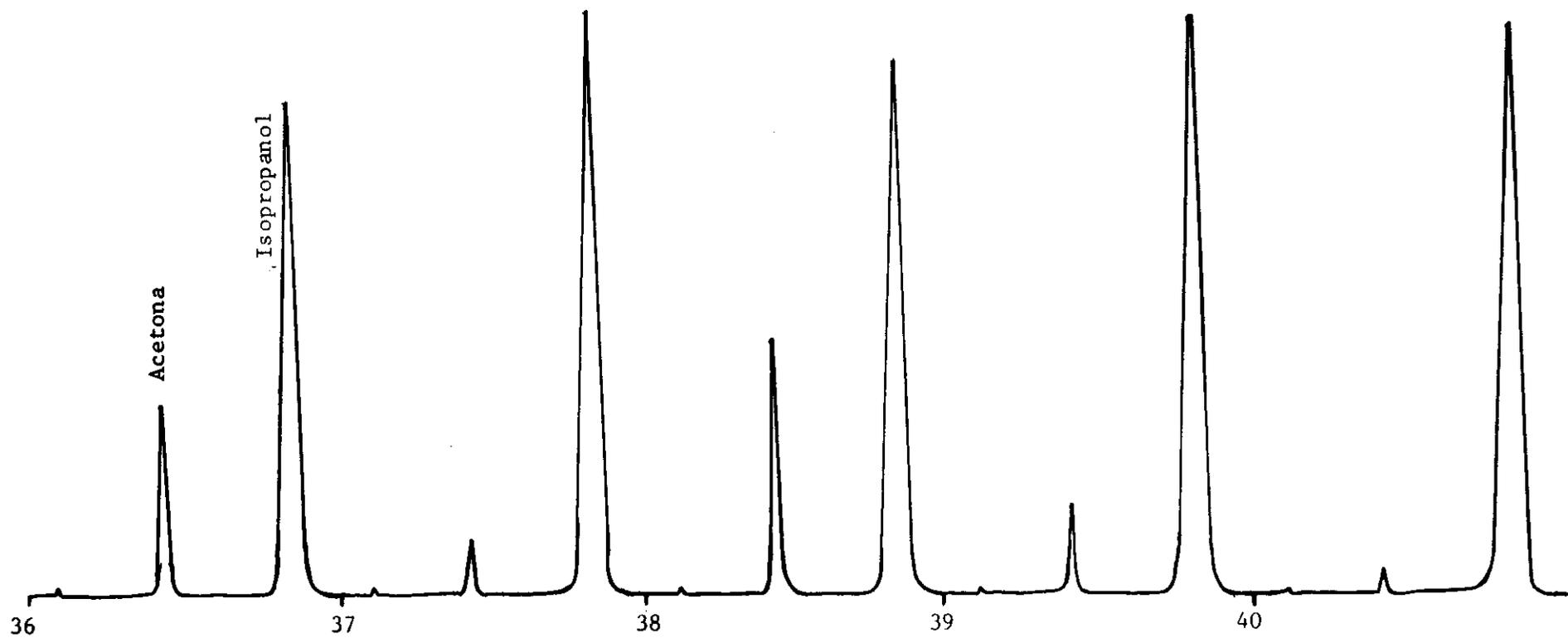


FIGURA 22 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

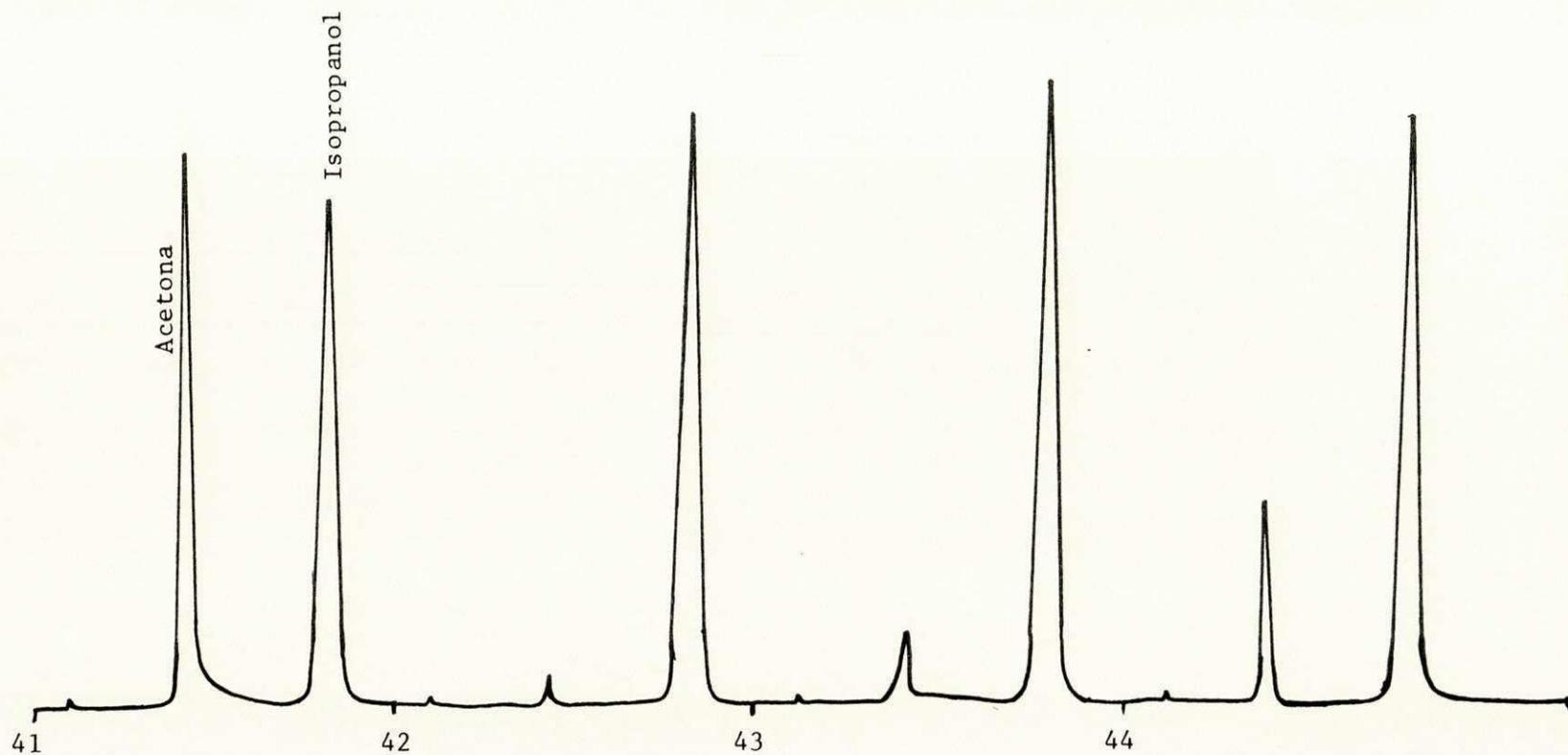


FIGURA 23 - Cromatogramas dos produtos condensáveis da reação de desidrogenação do isopropanol.

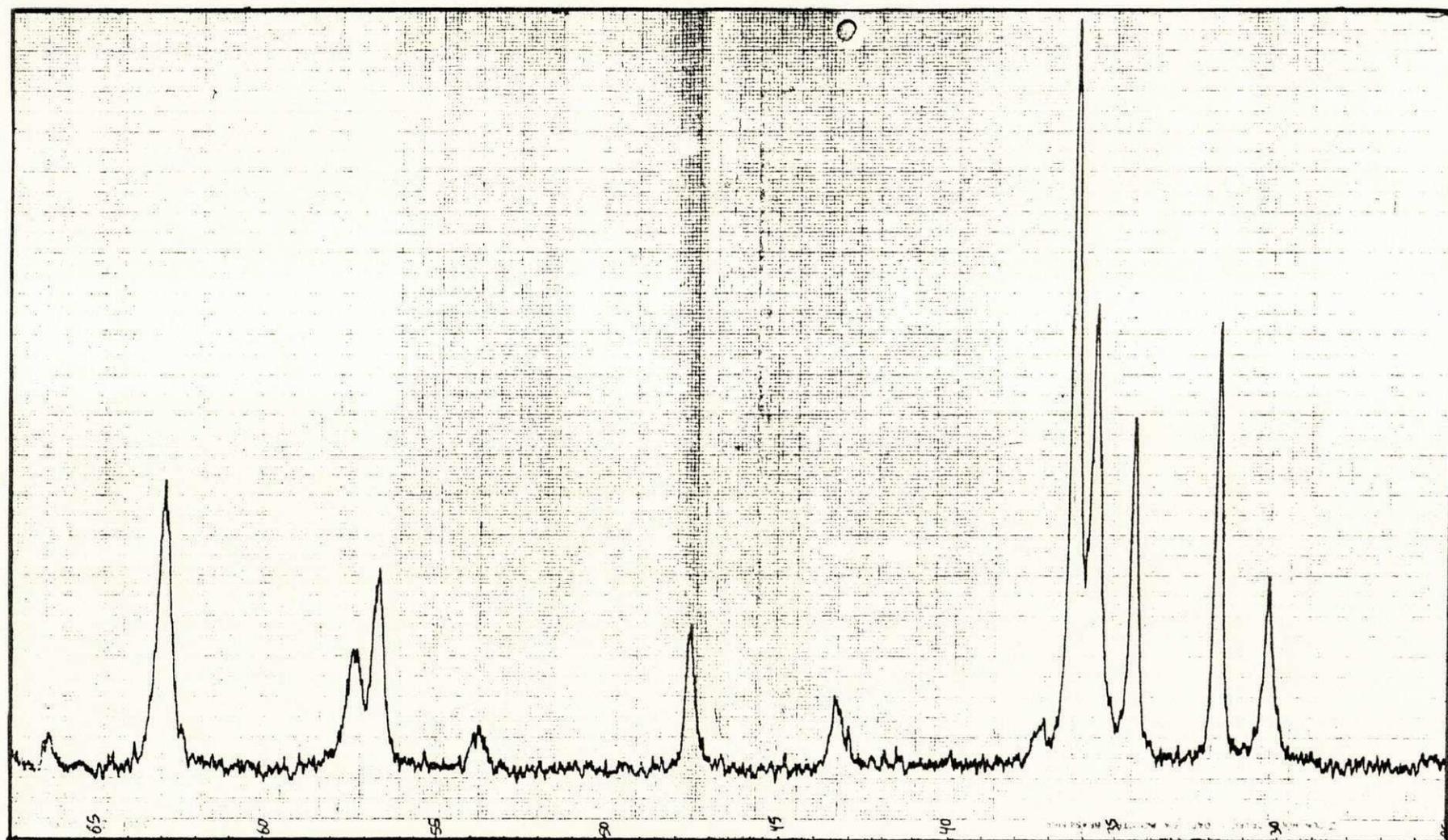


FIGURA 24 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 30:70

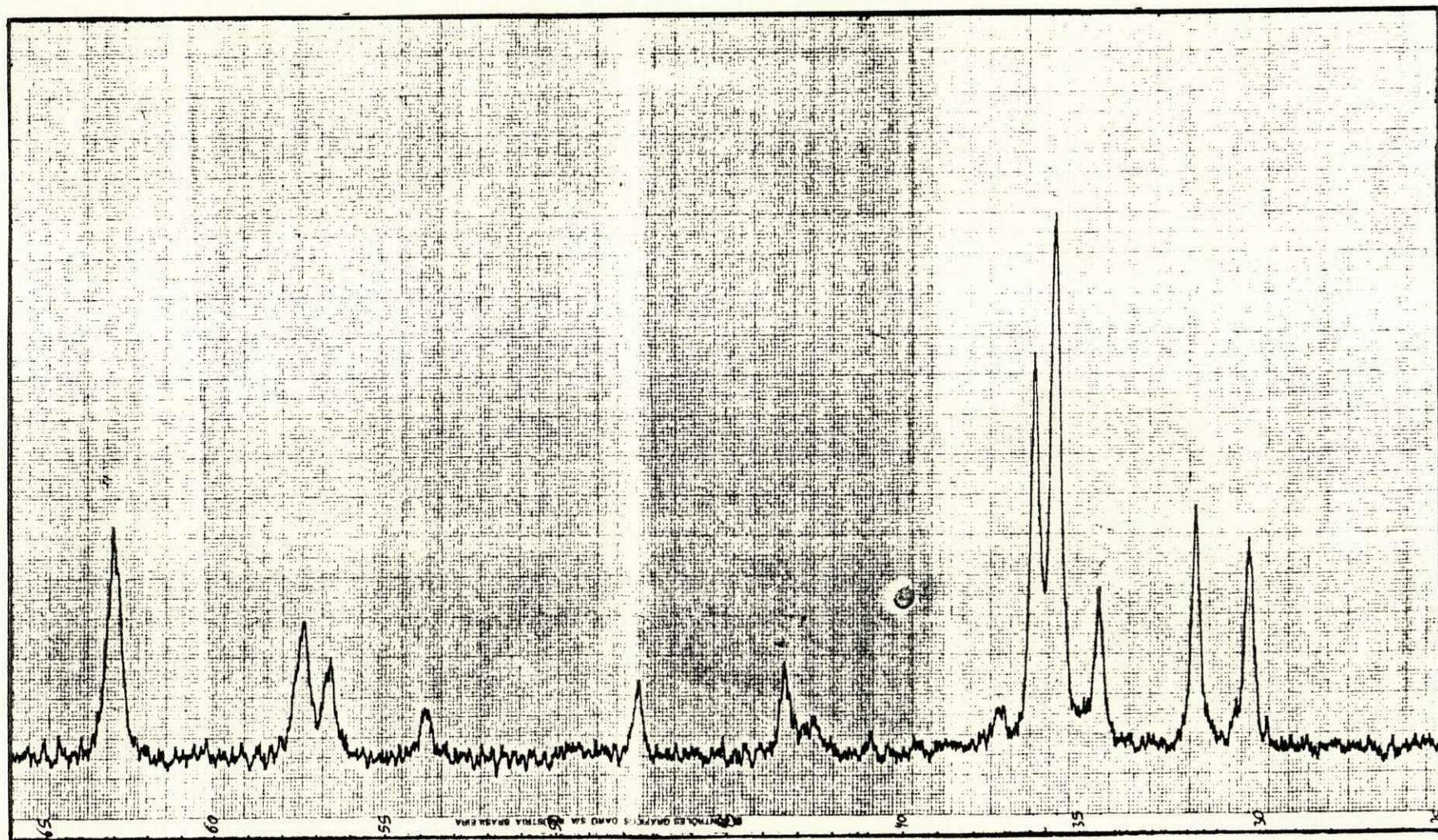


FIGURA 25 - Difratoograma de Raio-X do catalisador Cr_2O_3 : ZnO de composição atômica 40:60

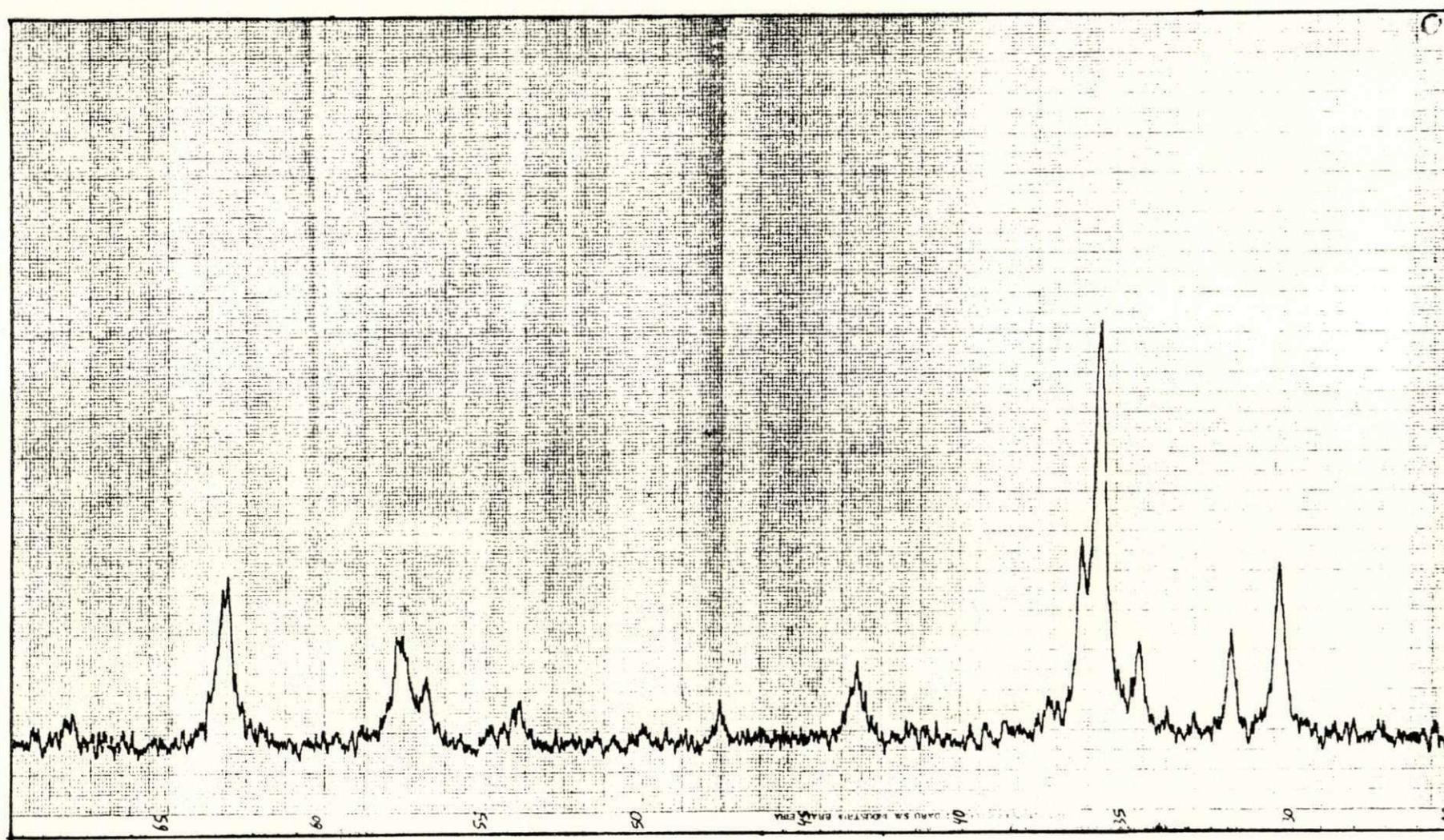


FIGURA 26 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 50:50

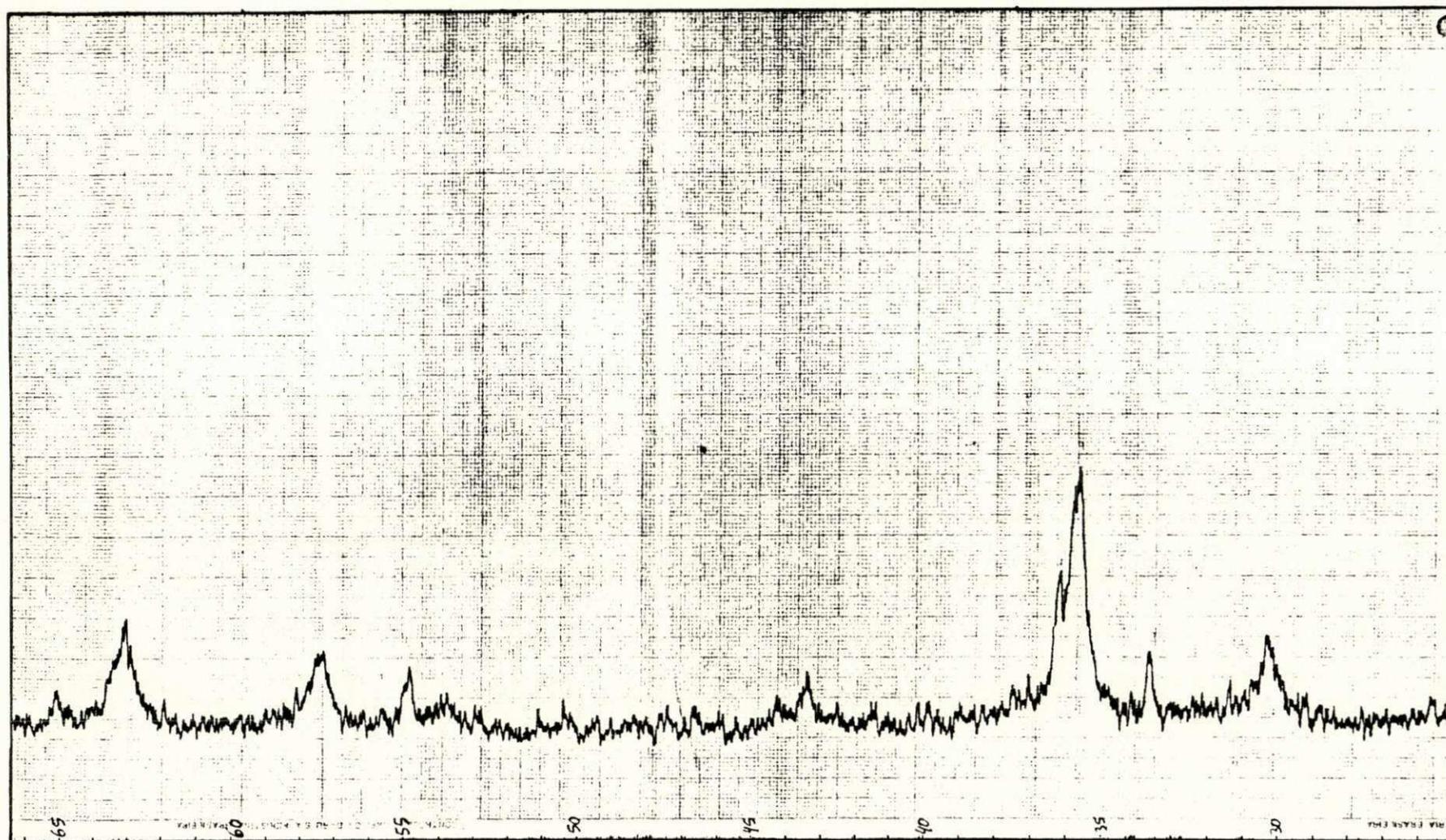


FIGURA 27 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 60:40



FIGURA 28 - Difratoograma de Raio-X do catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ de composição atômica 70:30

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 - CIOLA, R. "Processo para desidrogenação catalítica de álcoois" Patente Brasileira Nº 76.207

- 2 - IPATIEFF, V.N. BER. 34,3579, 1901, em: "Fundamentos da catálise, Remolo Ciola, Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p. 334.

- 3 - IPATIEFF, V.N. "Catalytic Reactions at High Pressure and Temperatures" Nova York. Mac Millan, 1935, em: "Fundamento da Catálise, Remolo Ciola, Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p. 334.

- 4 - SABATIER, P e SEWDERENS, J.B. Comptes Rendu 136:738, 1903, em: "Fundamento da Catálise, Remolo Ciola, Editora da Universidade de São Paulo, 1981 p. 334

- 5 - KNAPSACK, W.O. Process of Preparing aldehydes or Ketones by dehydrogenation of alcohols. Estados Unidos, Patente Nº 2,861,106.

- 6 - CIOLA, R. "Fundamentos da Catálise" Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p. 334 e 335.

- 7 - THOMAS; C.L. "Catalytic Processes and Proven Catalysts" New York, Academic Press 1970 p. 50
- 8 - CIOLA, R. "Processo de Produção de aldeído e cetonas a partir de alcoois" Patente Brasileira Nº 44041.
- 9 - THOMAS, C.L. "Catalytic Process and Proven Catalysts" New York, Academic Press, 1970 p. 41.
- 10 - MAMORU, A.I. "The oxidation Activity and acid-base properties of Mixed oxide catalysts containing titanium. I the TiO_2 - NO_3 and TiO_2 - V_2O_5 Systems" Bull. of Chem. Society of Japam. Vol. 49 (5) 1976.
- 11 - BAUMGARTNER, J.B. "Influência dos Métodos de preparação de catalisadores ZnO/CuO na desidrogenação do isopropanol" Tese de Mestrado. Deptº de Eng. Química.UFPB (1985).
- 12 - MENDES, M.J. e SANDARAM, V.S. "Preparação e Caracterização de catalisadores de síntese de amônia" 1º Seminário de Catálise, Rio de Janeiro (1981).
- 13 - SATTERFIELD, C.N. "Heterogeneous Catalysis in Practice" 1ª ed. New York. Mc Graw-Hill, 1980,p.9.

- 14 - SATTERFIELD, C.N. "Heterogeneous Catalysis in Pratice" op. cit. 13 p. 11, 12.
- 15 - CARDOSO, D. "Introdução à Catálise Heterogênea". São Carlos Gráfica UFSCAR, 1987, capítulo 4.
- 16 - DROGUETT; S.E. "Elementos de Catálises Heterogênea " Editora: Eva V. Chesnean, 1983, capítulo 6.
- 17 - SUEN, T.J., CHIEN, T.P. and CHU P.S.. "Influence of External factors in catalytic Reactions". Dedydrogenation of Ethyl Alcohol with copper catalyst". Industrial and Engineering Chemistry Vol. 34, Nº 6, 1942.
- 18 - SWARNAKAR, R. e FOSSY, M.F. "Influência de acetona: sobre a atividade de CuO-ZnO na desidrogenação do isopropanol". 4º Seminário de Catálise. Rio Grande do Sul. 1987.
- 19 - KRIPRIANOV and KUSNER OIL & GAS J. 38 Nº 36,49(1940), em "Influence of External factors in catalyte" SUEN T.J., CHIEN, T.P. and CHU, P.S., op. cit. 17.
- 20 - THIELE, IND. ENG. CHEM. 31,916 (1939) em: Influencia.

of External factors in catalytic" SUEN T.J, CHIEN,
T.P. and CAN, P.S., op cit 17.

- 21 - CARDOSO, D. "Introdução à Catálise..." op. cit. 15,
p. 138.
- 22 - CIOLA, R. "Fundamento da Catálise" op. cit. 10, p.157.
- 23 - SATTERFIELD, C.N. "Heterogeneous Catalysis in Praticce"
1ª ed New York Mc Graw Hill, 1980, Chapter 4.
- 24 - DELANAY, F. "Characterization of Heterogeneous Catálys
ts" Chemical Industries Vol. 15 New York, Marcel Dek
ker. 1984
- 25 - SATTERFIELD, C.N. "Heterogeneous Catalysis in Praticce"
1ª Ed New York Mc Graw-Hill 1980. Chapter 5
- 26 - CIOLA, R. "Fundamentos da Catálise" op cit 10, cap 5.
- 27 - MENDES, M.J. e RODRIGUES, M.T. "Otimização de parâme
tros cinéticos em reatores integrais" 1º Seminário
de Catálise, Rio de Janeiro (1981)
- 28 - MOLSTAD, M.C. and DODGE, B.F. "Zine Oxide-Chromium

Oxide catalysts for Methanol Synthesis" Yale University. New Haven, Conn. Industrial and Engineering Chemistry Vol. 27 No 2 (1935).

- 29 - 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.
- 30 - HUFFMAN, J.R. and DODGE, B.F. "Decomposition of Methanol over Catalysts composed of oxide of zinc and chromium. "Industrial and Engineering chemistry Vol. 21, No 11, 1929.
- 31 - KRAUS, M. ZITNY, Z., MIHAJLOVA, D. and ANDREEU A. Active centres on chromium oxide-zinc oxide catalysts for dehydrogenation. Collection Czechoslov Chem. Commun, Vol. 41, (1978).
- 32 - SMITH and HAWH. J. Phys Chem, 32, 420 (1928), em: "Behavior of Zinc oxide e Zinc oxide - chromium oxide catalysts in the Decomposition...", op. cit. 29.
- 33 - PAVART, G. Proc. Intern. Conf. Bituminous Coal, 1926, 141, em: "Zinc Oxide-Chromiums Oxide...", op.cit 28.

- 34 - FROLICH, P.K., J. Soc. Chem. Ind, 47, 176 T (1928),
em: "Zinc Oxide-Chromium...", op. Cit. 28.
- 35 - KLIER, K. "Advances in Catalysis. Methanol Synthesis"
Vol. 13, 1982.
- 36 - PLOTNIKOV, V.A., and IVANOV, K.N., J. Chem. Ind. (Mos
cow) 7, 1136 (1930), em: "Zinc Oxide-Chromium Oxi-
de.." op. cit. 28.
- 37 - CRYDER, D.S., and FROLICH, P.K. Ind. Eng. Chem. 21,
867 (1929), em: "Zinc Oxide - Chromium Oxide...",
op. cit. 28.
- 38 - BROWN, R.L., and GALLOWAY, A.E. Ind. Eng. Chem. 20,
960 (1928)
- 39 - FROLICH, P.K. I. Soc. Chem Ind, 47, 173 (1928) em:
"Decomposition of Methanol..". op. cit. 30.
- 40 - SMITH and HAWH; J. Phys-Chem 32, 415 (1928) em: "de-
composition of Methanol.." op. cit. 30.
- 41 - OGNO, Y., OBA, M., UCHIDA, H. "Catalytic Activity
for Methanol Synthesis of Zinc Oxide-Chromium Oxide
Copper Oxide Catalysts and its strutural Dependency.

Industrial and Engineering Chemistry Vol. 33 Nº 3
(1960)

- 42 - KRYLOV, O.V. "Catalysis by Nonmetals - Rules for Catalyst Selection", New York, Academic Press, 1970.
- 43 - REINHARDZ, A.M.O. "Síntese de Fischer-Tropsch com catalisador de ferro fundido". Tese de Mestrado COPPE UFRJ, 1985.
- 44 - UMA, R. 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.
- 45 - KOTERA, Y et alii. "The Preparation of the catalysts for Methanol Synthesis and their characteristics. Preparation of catalysts, edited by B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet (1976), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in the Netherlands.
- 46 - CIOLA, R. Fundamentos..." op. cit. 6 p 104
- 47 - RAMASWAMY, A.V.J Ind Chem Soc, 48:145, 1971; Cos 74
130843r.

- 48 - ROGINSKII, S.Z. Zn Fis Khim 6 1935, em: Krylov, O. V.
"Catalysis.." op. cit. 42. p. 116
- 49 - NEUNHOEFFER, O. Chem. Techn. 9,3, 1957, em: Krylov,
O. V. "Catalysts..." op. cit. 42 p 116.
- 50 - KRYLOV, O. V. "Catalysis by Nonmetals" op. cit 42, p.
130
- 51 - BALANDIN, A. A. "Advances in Catalysis", X: 96, 1958
em: Ciola, R. "Fundamentos da Catálise" op cit 6 p.
338
- 52 - ZNABROVA, G.N. DOKL ARAD NAUK, SSSR 183:1375, 1960.Cos
1748h, em: Ciola, R. "Fundamentos da .." op. cit 6,
p 338.
- 53 - VOLKENSHTEIN, F. Apud Panchenkov, G.M; LEBEDEV, V. P.
"Chemical Kinetics and Catalysis" Mir Publishers
Miscow, 1976.
- 54 - GARCIA DE LA BANDA et alii. A Real Soc Espan. Fis.Quim,
madri, Ser, B, 62:91, 1966, em: Ciola, R. Fundamentos
..." op. cit 6 p 339
- 55 - ANDREW, S.P.S. Catalyst Handbook. Welf Scientific Books,
London, 1970.

- 56 - BRUNELLE; J.P. "Preparation of Catalysts by adsorption of metal complexes on mineral oxides. Procatalyse, centre de Recherches Rhône-Poulec, Aubervilliers, France. Published in Pure Appl. Chem, 50, 9-10 (1978)
- 57 - NEIMARK, A.V. et alii. "Theory of Preparation of supported catalysts". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, 20, 439-450.
- 58 - RICHTER, M. et alii. "The Conversion of propanol 2 on sílica-supported chromium oxide". I. Catalyst characterization. Applied Catalysis, 24 (1986) 117-130.
- 59 - PIERO , D. G. et alii. "The preparation chemistry of zinc chromium mixed oxid catalysts C.A. 103:12975v (1985)
- 60 - KOBAYASHI, A. et alii. "Preparation of copper supported on Metal oxides and methanol steam reforming reaction. Department of Chemical process Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060 Japan.
- 61 - MEDEIROS, G.G. "Montagem e Funcionamento de um Micro-Reator Catalítico de Leito Fixo com Fluxo Contínuo" Tese de Mestrado. Deptº de Engenharia Química. UFRN. 1988.

- 62 - "JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS"
Powder Diffraction file. Printed in Philadelphia
August, 1967.
- 63 - ARAUJO, A.S. Síntese, Caracterização e testes catalí-
ticos das Zeolitas H-ZSM-5 e Nb-ZSM-5. Tese de Mes-
trado. Deptº de Pós-Graduação em Química-UFPB(1988).
- 64 - ZOTIN; J.L. e NINA, G.D. "Desidrogenação Catalítica
do Etanol: Efeitos difusivos Externos. Revista Brasi-
leira de Eng. Química, Vol. 4 Nº 1, 1986.
- 65 - GERNAIN, J.E. et alii. Bul. Soc. Chim. Fr. 1961,1777.
- 66 - JEWUR. S.S. e CARVALHO, J.M. "Desidratação Catalítica
do Etanol 2-propanol e t-butanol sobre óxido de alu-
mínio" Anais do 2º Seminário de Catálise, São Paulo,
IBP/CC, 1983.
- 67 - FROLICH, P. K., et alii., Ind. Eng. Chem. 21, 109-1929,
apud KLIER, K. "Advances in Catalysis", Vol. 31 1982.
- 68 - TRAÍNA, F. "A Produção Industrial de Formaldeído: o
Processo com Catalisador à base de Óxidos. Proprieda-
des, Preparação e Desativação do Catalisador" Anais
do 2º Seminário de Catálise, São Paulo, IBP/1983.

- 69 - NEIMARK, A. V. et alii. "Theory of Preparation of Suported Catalysts". Ind. Eng. Chem. prod. Res.Dev.20, 1981.
- 70 - KUNG, H. H. "Methanol Synthesis". Cat. Rev. Sci. Eng. 22, (2) 1980.
- 71 - BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E.J. J. Am. Chem. Soc., 60. 1938. Apud CIOLA, R. "Fundamentos.." op. cit. p. 59.
- 72 - 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.
- 73 - CIOLA, R. Predicting Chemical Reaction by Thermodynamics. Ind. Eng. Chem., Vol. 49(10), October 1957.
- 74 - CUBBERLEY; A. H., MUELLER, M. B. Equilibrium Studies on the Dehydrogenation of Primary and Secondary Alcohols. I. 2 - Butanol, 2 - Octanol, Cyclopentanol Society, vol. 68, 1149, july 1946.
- 75 - DAVIS, B. H. Catalytic Conversion of Alcohols VI. Se

lectivity of Indium Oxide. Journal of Catalysis.52, 435-444, 1978.

76 - 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.

77 - 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.

78 - RIDEAL, E.K. On the Catalytic Dehydrogenation of Alcohols. Proc. Roy. Soc. (London), A99, 153, 1921.

APÊNDICE I

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

A reação de desidrogenação do isopropanol pode ser escrita:



Propriedades do isopropanol à 25°C

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

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

$$\frac{d}{\text{PM}} = \frac{0,7812 \text{ g/ml}}{60,10 \text{ g/mol}} = 0,012998336 \text{ moles/ml}$$

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

$$F_m \text{ (moles/seg)} = F \text{ (ml/h)} \cdot 0,012998336 \text{ (moles/ml)} / 3600 \frac{\text{seg}}{\text{h}}$$

$$F_m = F \times 3,610649 \cdot 10^{-6} \text{ moles/seg}$$

2) Cálculo do número de moles de hidrogênio à 25°C, 298 K.

1 mol de H₂ possui 22,4 litros de H₂ à 273 K.

$$\text{então } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{22,4 \text{ l}}{V_2} = \frac{273 \text{ K}}{298 \text{ K}} \quad V = 24,45128 \text{ l}$$

se 1 mol de H₂ à 25°C — 24,45128 litros de H₂

então n(moles) de H₂ — V(ml) · 10⁻³ litros de H₂

$$\eta = \frac{V(\text{ml}) \cdot 10^{-3} \text{ litros}}{24,45128 \text{ litros}} \text{ moles de H}_2$$

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

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

A conversão do isopropanol é calculada como:

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

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

$$\frac{(V(\text{ml}) \cdot 10^{-3}/24,45128) \text{ moles de H}_2}{t \text{ (seg)}}$$

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

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

$$\text{Portanto } X(\%) = \frac{V(\text{ml}) \cdot 10^{-3}/24,45128}{t \text{ (seg)} \cdot F \text{ (ml/h)} \cdot 3,610649 \cdot 10^{-6}} \cdot 100$$

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

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

$$v(\text{moles/h.g. de cat.}) = \frac{F(\text{ml/h}) \cdot 0,012998336 \text{ moles/ml} \cdot X(\%)}{100 \cdot W(\text{g})}$$

Para um fluxo de alimentação de composição isopropanol/acetona, a velocidade será:

$$v(\text{moles/h.g de cat.}) = \frac{F(\text{ml/h}) \cdot 0,012998336 \text{ mol/ml} \cdot X(\%) \cdot f}{100 \cdot W(\text{g})}$$

onde:

- F_m = fluxo de alimentação em moles/seg
 F = fluxo de alimentação em ml/h
 V = volume de hidrogênio gasoso produzido durante a reação em ml num tempo t (seg).
 n = número de moles de H₂ produzido durante a reação num tempo t (seg)
 t = tempo de evolução do gás H₂ a um volume V no bulhômetro.
 v = velocidade de reação em moles de isopropanol reagido/h. g de catalisador.
 W = massa de catalisador em gramas
 f = fração molar do isopropanol na alimentação

APÊNDICE II

Cálculos teóricos do teste de modelo cinético para reação de 1ª ordem

Para a reação de desidrogenação do isopropanol segundo o modelo clássico (17) chega-se a seguinte equação integrada de 1ª ordem.

$$\log \frac{(b + y)}{(y_e - y)} - \log \frac{b}{y_e} = K \frac{1}{F}$$

onde: $b = y_e + \frac{y_e^2}{x_e}$

F = fluxo de alimentação de isopropanol em ml/h

K = uma constante

y = moles de acetona ou hidrogênio em tempo t

e = subscrito - condições de equilíbrio

Nas temperaturas estudadas neste trabalho, teremos:

1) ISOTERMA DE 330°C

No gráfico conversão do isopropanol versus fluxo de alimentação, figura 7, pela extrapolação da curva até à ordenada temos o valor de (y_e),

$$y_e = 0,533$$

$$b = 0,533 + \frac{(0,533)^2}{(0,467)}, b = 1,141$$

então a equação integrada de 1ª ordem para 330°C será:

$$\log \frac{(1,141 + y)}{(0,533 - y)} - 0,33 = K \cdot \frac{1}{F}$$

Ainda na curva conversão do isopropanol versus fluxo de alimentação encontramos valores de F e Y para calcular K.

Y	F (ml/h)	K
0,30	13,125	6,05
0,25	17,375	6,28
0,20	22,500	6,18
0,15	30,875	6,10

Portanto K médio, $\bar{K} = 6,1525$ ml/h, teremos:

$$\log \frac{(1,141 + y)}{(0,533 - y)} - 0,33 = 6,1525 \frac{1}{F}$$

2) ISOTERMA DE 350°C

$$y_e = 0,82$$

$$b = 4,555$$

a equação integrada será:

$$\log \frac{(4,555 + y)}{(0,82 - y)} - 0,745 = K \frac{1}{F}$$

Y	F (ml/h)	K
0,45	12,750	4,924
0,40	15,375	5,023
0,30	23,750	5,348
0,25	33,625	6,080

Portanto $\bar{K} = 5,344$, então

$$\log \frac{(4,555 + y)}{(0,82 - y)} - 0,745 = 5,344 \frac{1}{F}$$

3) ISOTERMA DE 370°C

$$y_e = 0,933$$

$$b = 13,93$$

a equação integrada será:

$$\log \frac{(13,93 + y)}{(0,933 - y)} - 1,174 = K \frac{1}{F}$$

Y	F (ml/h)	K
0,6	10,625	4,950
0,5	14,000	4,883
0,4	19,750	5,046
0,3	30,500	5,423

Portanto, $K = 5,0755 \text{ ml/h}$

$$\log \frac{(13,93 + y)}{(0,933 - y)} - 1,174 = 5,0755 \frac{1}{F}$$