

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

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO SOBRE
CATALISADORES A BASE DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ E
COMPARAÇÃO COM CATALISADOR FK-2 (TOPSOE)
PARA OBTENÇÃO DO FORMALDEÍDO A PARTIR DO
METANOL

LÍBIA DE SOUSA CONRADO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

ABRIL/1994

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO SOBRE
CATALISADORES A BASE DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ E
COMPARAÇÃO COM CATALISADOR FK-2 (TOPSOE)
PARA OBTENÇÃO DO FORMALDEÍDO A PARTIR DO
METANOL**

LÍBIA DE SOUSA CONTRADO

Engenheira Química - UFPB - Campus II - Campina Grande (PB)

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO SOBRE CATALISADORES A
BASE DE Fe_2O_3/MoO_3 E COMPARAÇÃO COM CATALISADOR FK-2
(TOPSOE) PARA OBTENÇÃO DO FORMALDEÍDO A PARTIR DO
METANOL**

*Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química da UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, em cumprimento às
exigências para obtenção do grau de mestre em ciências.*

Área de Concentração: Operações e Processos

Dr. RAMDAYAL SWARNAKAR
Professor orientador

Dr. MICHEL FRANÇOIS FOSSY
Professor co-orientador

Campina Grande - Paraíba
Abril / 1994



C754i Conrado, Líbia de Sousa.
Influência do método de preparação sobre catalisadores a base de Fe_2O_3 e comparação com catalisador Fk-2 (TOPSOE) para obtenção do formaldeído a partir do metanol / Líbia de Sousa Conrado.- Campina Grande, 1994.
102 f.

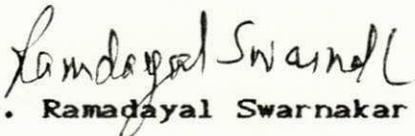
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1994.
Referências.
"Orientação : Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar, Prof. Dr. Michel François Fossy".

1. Catalisador. 2. Catálise. 3. Formaldeído. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Swarnakar, Ramdayal. II. Fossy, Michel François. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

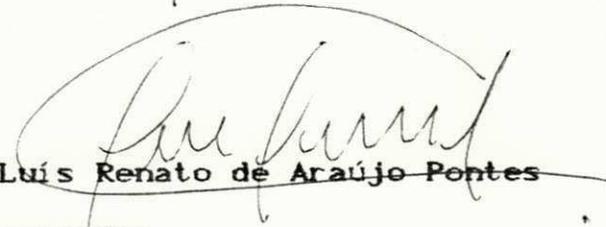
CDU 544.478(043)

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO SOBRE CATALISADORES A BASE
DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ E COMPARAÇÃO COM CATALISADOR FK-2 (TOPSOE) PARA
OBTENÇÃO DO FORMALDEÍDO A PARTIR DO METANOL

Dissertação aprovada em 08 / 04 / 1994


Dr. Ramdayal Swarnakar
Professor orientador


Dr. Michel François Fossy
Professor co-orientador


Dr. Luis Renato de Araújo Pontes
Examinador


Dr. Kepler Borges França
Examinador

Campina Grande

Abril-1994

DEDICATÓRIA

**A minha mãe Alci,
meus irmãos,
a minha avó Raimunda
e a Pedro Filho,
pelo crédito e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ramdayal Swarnakar pela orientação, dedicação e exemplo de profissionalismo demonstrado na elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Michel F. Fossy, co-orientador, ao professor Dr. Kepler B. França, coordenador da pós-graduação de Engenharia Química e a Dra. Odelsia L. S. de Alsina pela ajuda prestada ao meu mestrado.

Ao departamento de Engenharia Química, professores e funcionários, pela compreensão demonstrada.

A D. Maria José B. Cavalcanti e Maricé P. da Silva pelo carinho e atenção com que sempre me recebeu.

Aos queridos amigos em especial, Eliane B. Calvacanti, Severino R. de F. Neto, Andréia F. do Ó, Rejane F. Pinheiro e Maria do Socorro A. M. Silva.

RESUMO

No presente trabalho, são apresentados as preparações em laboratório dos catalisadores a base de óxido de ferro e molibdênio para obtenção do formaldeído a partir do metanol, as avaliações e comparações com o catalisador industrial FK-2 fabricado por Haldor TOPSOE A/S através de testes catalíticos. Estes testes foram realizados em um reator tubular. O reagente não convertido e o produto formaldeído da reação foram analisados por cromatografia gasosa. Foram utilizados três métodos de preparação para os catalisadores: Evaporação dos Solventes, Mistura Heterogênea e Mistura Mecânica, tendo este último apresentado o catalisador de melhor rendimento, denominado por 3.1.1. Realizaram-se estudos de estabilidade onde foi percebido que, na temperatura de reação de 330°C por 5h de uso contínuo, o catalisador 3.1.1 apresentou seletividade superior ao catalisador FK-2. No entanto, o catalisador industrial possui melhor rendimento por apresentar elevada atividade. Investigou-se onde o efeito difusivo externo não controla a velocidade global do processo e calculou-se a energia de ativação aparente (E_a) através da equação de Arrhenius. Para o catalisador 3.1.1 foram calculados dois valores de " E_a " e iguais a 4 Kcal/mol e 24 Kcal/mol a baixa (250-270°C) e alta (270-320°C) faixas de temperaturas. No entanto para o catalisador industrial foi encontrado apenas o valor de 23 Kcal/mol.

ABSTRACT

The laboratory preparation of catalysts based on iron and molybdenum oxides for the production of formaldehyde from methanol, their evaluation and comparison, through activity testing, with an industrial catalyst FK-2 fabricated by Haldor TOPSOE A/S, are presented in this work. The activity tests have been performed in a tubular reactor. The product formaldehyde produced by the reaction unconverted reagent were analysed by gas chromatograph. Three methods of preparation of the catalysts: solvent evaporation, heterogeneous mixture and mechanical mixture were used, last one giving the best yield of formaldehyde with the catalyst denominated as 3.1.1. The stability studies of the catalysts were investigated and it was found that at 330°C of the reaction temperature and five hour of continuous use, the catalyst 3.1.1 showed a higher selectivity for formaldehyde than that of FK-2. However, the industrial catalyst gave better yield because of having a higher catalytic activity. Where the external diffusion does not control the overall reaction velocity, the apparent energy of activation was calculated using the Arrhenius equation. For the catalyst 3.1.1 two values of "Ea" equal to 4 Kcal/mol and 24 Kcal/mol at low (250-270°) and high (270-320°) temperature ranges were calculated out. However for the industrial catalyst FK-2, it was 23 Kcal/mol only.

SUMÁRIO

	Páginas
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
LISTA DE CROMATOGRAMAS.....	xix
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Importância Industrial do Formaldeído..	5
2.1.1 - Processos Comerciais Usando o Metanol para Obtenção do Formaldeído.....	7
2 - Óxidos Metálicos como Catalisadores na Transformação do Metanol em Formaldeído	8
2.3 - Escolha da Espécie Ativa.....	10
2.4 - Esquema para Acentuar a Seletividade Catalítica.....	12
2.4.1 - Utilização do Veneno.....	13
2.5 - Sítios Ativos.....	15
2.6 - Preparação Química dos Catalisadores a Base de Óxido de Ferro e Molibdênio...	16
2.6.1 - Precipitação.....	16
2.6.2 - Gelificação.....	17
2.6.3 - Impregnação.....	18
2.6.4 - Mistura mecânica.....	19

	Páginas
2.7	- Cinética da Oxidação Catalítica do Metanol em Formaldeído..... 20
2.7.1	- Energia de ativação..... 22
3	- SISTEMA EXPERIMENTAL E METODOLOGIA..... 24
3.1	- Sistema Experimental..... 24
3.2	- Metodologia..... 25
3.2.1	- Preparação dos Catalisadores..... 26
3.2.1.1	- Método da Evaporação do Solvente..... 27
3.2.1.2	- Método da Mistura Heterogênea..... 28
3.2.1.3	- Método da Mistura Mecânica..... 28
3.2.2	- Testes Catalíticos..... 28
3.2.2.1	- Efeito da Variação do Tempo de Calcinação Sobre os Precursores Preparados em Laboratório..... 34
3.2.2.2	- Efeito da Temperatura e Tempo de Calcinação Sobre os Precursores Preparados pela Mistura Mecânica..... 35
3.2.2.3	- Efeito da Estabilidade..... 35
3.2.2.4	- Efeito da Difusão Externa..... 35
3.2.2.5	- Efeito da Temperatura de Reação para o Cálculo da Energia de Ativação..... 36

4	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1	- Efeito do Método de Preparação Sobre a Atividade e Seletividade.....	39
4.2	- Efeito da Temperatura e Tempo de Calcinação Sobre os Precursores Preparados pela Mistura Mecânica.....	40
4.3	- Efeito do Tempo de Uso Sobre a Atividade dos Catalisadores 3.1.1 e FK-2 em Relação à Seletividade.....	44
4.4	- Comparação Entre o Catalisador FK-2 e o Catalisador 3.1.1 em Relação à Seletividade.....	44
4.5	- Efeito da Difusão Externa.....	45
4.6	- Energia de Ativação.....	46
5	- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
5.1	- Conclusões.....	47
5.2	- Sugestões.....	49
	TABELAS.....	50
	FIGURAS.....	65
	CROMATOGRAMAS.....	89
	APÊNDICE.....	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

LISTA DE SÍMBOLOS

DE	-	diâmetro externo (mm).
DI	-	diâmetro interno (mm).
H	-	altura (mm).
W	-	massa do catalisador (mg)
F _a	-	fluxo volumétrico da mistura metanol e ar (ml/min).
F _o	-	formaldeído.
Me	-	metanol.
W/F _a	-	tempo de contato (mg min ml ⁻¹).
MM	-	método da mistura mecânica.
TR	-	temperatura de reação (°C).
TC	-	temperatura de calcinação.
Tab	-	temperatura ambiente.
t	-	tempo de uso do catalisador (min).
t _c	-	tempo de calcinação (h).
AME	-	área do metanol (mm ²).
AFo	-	área do formaldeído (mm ²).
MMe	-	micro moles do metanol reagidos.
MFo	-	micro moles de formaldeído.
MNR	-	micro moles de metanol não reagidos.
PM	-	fator de padronização do metanol (μmoles/mm ²).
PF	-	fator de padronização do formaldeído (μ moles/mm ²).
X	-	conversão percentual definido como a razão entre os micro moles de metanol reagidos e micro moles de metanol inicial.

- S - seletividade percentual definido como a razão entre os micro moles de formaldeído formados e os micro moles de metanol reagidos.
- F - formação percentual definido como a razão entre os micro moles de formaldeído formados e micro moles de metanol inicial.
- R - rendimento percentual definido como o produto entre a conversão e seletividade.
- Ea - energia de ativação aparente (Kcal/mol).
- FK-2 - catalisador industrial.

LISTA DE TABELAS

	Páginas
TABELA 1 - Lista de equipamentos e acessórios do sistema experimental.....	50
TABELA 2 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 1.2.1.....	51
TABELA 3 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 2.2.1.....	52
TABELA 4 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.2.1.....	53
TABELA 5 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.1.1.....	54
TABELA 6 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.3.1.....	55

TABELA 7 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.1.2.....	56
TABELA 8 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.2.2.....	57
TABELA 9 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.3.2.....	58
TABELA 10 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade, dos catalisadores 3.1.1, 3.2.1 e 3.3.1 à temperatura de reação 320°C.....	59
TABELA 11 - Área específica dos catalisadores 3.1.1, 3.3.1, 3.3.2 e FK-2 (TOPSOE)....	59
TABELA 12 - Efeito do tempo de uso do catalisador industrial FK-2, na temperatura de reação 330°C.....	60
TABELA 13 - Efeito do tempo de uso do catalisador 3.1.1 na temperatura de reação a 330°C..	60

Páginas

TABELA 14 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento do catalisador FK-2.....	60
TABELA 15 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 3.1.1.....	61
TABELA 16 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador FK-2.....	62
TABELA 17 - Velocidade de desidrogenação do metanol em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o catalisador 3.1.1.....	63
TABELA 18 - Velocidade de desidrogenação do metanol em função da temperatura de reação para o cálculo da energia de ativação para o catalisador FK-2.....	64

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
FIGURA 1 - Sistema experimental.....	65
FIGURA 2 - Catalisador industrial FK-2.....	66
FIGURA 3 - Curva de padronização do metanol.....	67
FIGURA 4 - Curva de padronização do formaldeído.....	68
FIGURA 5 - Comparação entre os métodos de preparação catalisadores em termos de rendimento....	69
FIGURA 6 - Comparação entre os métodos de preparação catalisadores em termos de conversão.....	70
FIGURA 7 - Comparação entre os métodos de preparação em termos de seletividade.....	71
FIGURA 8 - Comparação em termos de rendimento sobre os catalisadores preparados pelo método da MM na TC 400, 450, 550°C e tc igual a 1h.....	72

- FIGURA 9 - Comparação em termos de conversão sobre os catalisadores preparados pelo método da MM na TC 400, 450, 550°C e tc 1h.... 73
- FIGURA 10 - Comparação em termos de seletividade sobre os catalisadores preparados pelo método MM na TC 400, 450, 550°C e tc igual a 1h..... 74
- FIGURA 11 - Comparação em termos de rendimento sobre os catalisadores preparados pelo método MM na TC 400, 450, 550°C e tc igual a 6h..... 75
- FIGURA 12 - Comparação em termos de conversão sobre os catalisadores preparados pelo método MM na TC 400, 450, 550°C e tc igual a 6h..... 76
- FIGURA 13 - Comparação em termos de seletividade sobre os catalisadores preparados pelo método MM na TC 400, 450, 550°C e tc igual a 6h..... 77
- FIGURA 14 - Comparação entre os rendimentos dos catalisadores 3.1.1 e 3.2.2..... 78
- FIGURA 15 - Influência da TC sobre a atividade dos catalisadores preparados pelo método da MM submetido a tc igual a 1h..... 79

FIGURA 16 - Efeito do tempo de uso sobre a conversão do catalisador FK-2 na TR igual a 330°C..	80
FIGURA 17 - Efeito do tempo de uso sobre a conversão do catalisador 3.1.1 na TR igual a 330°C..	81
FIGURA 18 - Comparação em termos de seletividade entre os catalisadores FK-2 e 3.1.1 submetidos a 5h de testes catalíticos.....	82
FIGURA 19 - Comparação entre a seletividade dos catalisadores FK-2 e 3.1.1 em função da TR...	83
FIGURA 20 - Comparação entre o rendimento dos catalisadores FK-2 e 3.1.1 em função da TR.....	84
FIGURA 21 - Efeito da difusão externa sobre o catalisador 3.1.1.....	85
FIGURA 22 - Efeito da difusão externa sobre o catalisador FK-2.....	86
FIGURA 23 - Curva de Arrhenius para o catalisador 3.1.1.....	87
FIGURA 24 - Curva de Arrhenius para o catalisador FK-2.....	88

LISTA DE CROMATOGRAMAS

	Páginas
Cromatograma 1 - Efeito da temperatura de reação sobre o catalisador 3.2.1.....	89
Cromatograma 2 - Efeito da temperatura de reação sobre o catalisador 3.1.1.....	90
Cromatograma 3 - Estudo da estabilidade para o catalisador 3.1.1.....	91
Cromatograma 4 - Estudo da estabilidade para o catalisador FK-2.....	92
Cromatograma 5 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador 3.1.1, W=50 mg	93
Cromatograma 6 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador 3.1.1, W=100 mg	94
Cromatograma 7 - Efeito da temperatura de reação sobre o catalisador FK-2.....	95

INTRODUÇÃO

A catálise é uma ciência jovem se comparada a outros ramos do conhecimento humano como a Filosofia, Medicina ou Metalurgia. Desde a sua descoberta por Berzelius em 1836, realizam-se grandes esforços para compreender como as reações químicas se processam na presença de determinados catalisadores sólidos.

Na opinião de G. K. ORLANDINI (1978), os primeiros cinquenta anos de catálise foram dedicados principalmente ao desenvolvimento de suas aplicações industriais. Neste período a catálise foi indubitavelmente uma arte. A segunda metade da vida da catálise é caracterizada pelos esforços realizados no sentido do entendimento do mecanismo em que transcorrem as reações catalíticas, as forças catalíticas e do catalisador; introduzindo assim princípios científicos à catálise.

Os catalisadores são produtos estratégicos e compensadores economicamente, no entanto o atraso tecnológico brasileiro neste campo é vasto. O Brasil começou a fabricar seus próprios catalisadores somente no final de 1970, quando a Argentina já pesquisava o processo a 20 anos, a AKZO (Holanda) tem tradição a 200 anos e a GRACE (USA) a 250 anos.

As dificuldades da catálise no Brasil se caracterizam principalmente por possuir poucos profissionais brasileiros treinados e qualificados em catálise e pela falta de incentivo econômico, acentuado desde 1990, levando as indústrias como a COPENE e OXITENO que possuem bons laboratórios a desativá-los.

Apesar das dificuldades os Grupos de Catálise Organizados nas Universidades, sob o Programa Nacional de Catálise (PRONAC), desenvolvem pesquisas objetivando estruturar laboratórios e formar massa crítica de pessoal qualificado.

Na Universidade Federal da Paraíba, Campus II, o Departamento de Engenharia Química vem desenvolvendo pesquisas desde 1982 usando catalisadores óxidos metálicos como ZnO, CuO, CrO₃, NbO₅, Al₂O₃, TiO₂, MnO₂ e Fe₂O₃/MoO₃, desde a preparação até a realização dos testes catalíticos.

A reação química característica deste trabalho é a desidrogenação do metanol à formaldeído, usando o catalisador Fe₂O₃/MoO₃.

O formaldeído é considerado o mais importante produto do metanol, ele é usado para fabricação de resinas e plásticos.

A produção industrial do formaldeído efetua-se hoje essencialmente a partir do metanol, utilizando dois processos:

- o primeiro iniciado em 1910, é um processo de desidrogenação que se verifica a altas temperaturas (600-700°C) e com concentração de 30% em volume de metanol em ar, catalisado por prata metálica.

- o segundo iniciado nos anos 50, é um processo de oxidação do metanol que se efetua a temperatura média de (250-350°C) e concentração do metanol em ar na faixa de 6-10% e é catalisada por óxido misto de Fe/Mo.

O segundo processo é mais favorável pelas diversas vantagens inerentes à zona de reação tais como: faixa de temperatura de reação mais baixa, a razão oxigênio/metanol abaixo do limite da flamabilidade e rendimento à formaldeído maior.

Este trabalho de dissertação está organizado da seguinte forma:

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Contém assuntos que dizem respeito ao presente trabalho tais como: Importância Industrial do Formaldeído; Processos Comerciais Usando o Metanol para Obtenção do Formaldeído; Óxidos Metálicos como Catalisadores na Transformação do Metanol em Formaldeído; Preparação Química dos Catalisadores a Base de Óxido de Ferro e Molibdênio; Cinética da Oxidação Catalítica do Metanol em Formaldeído.

CAPÍTULO 3 - SISTEMA E MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentado a metodologia empregada para elaboração do trabalho, bem como o sistema experimental.

O trabalho experimental está dividido da seguinte forma:

Primeira Etapa - Preparação dos catalisadores por três métodos: Evaporação do Solvente, Mistura Heterogênea e Mistura Mecânica.

Segunda Etapa - Tratamento térmico dos precursores. Variação da temperatura de calcinação.

Terceira Etapa - Escolha do melhor método de preparação levando em consideração a atividade e seletividade dos catalisadores. O melhor método foi o da mistura mecânica.

Quarta Etapa - Tratamento térmico sobre o precursor da mistura mecânica e escolha dos melhores catalisadores preparado em laboratório neste trabalho.

Quinta Etapa - Estudo comparativo entre o catalisador preparado em laboratório 3.1.1 e o catalisador industrial FK-2.

Sexta Etapa - Estudo do efeito de difusão externa e cálculo da energia de ativação dos catalisadores 3.1.1 e FK-2.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados e as discussões de cada etapa acima mencionada.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo encontram-se as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para futuras pesquisas.

Encontra-se no apêndice I como foram denominados os catalisadores preparados em laboratório e no apêndice II como foram realizadas as padronizações para o metanol e formaldeído.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Importância Industrial do Formaldeído

O formaldeído foi obtido pela primeira vez pelo químico russo A. M. Butlerov em 1859 como produto de uma tentativa de sintetizar o glicol metilênico por hidrólise do diacetato de metileno. O que Butlerov não imaginava é que havia obtido a descrição do formaldeído, e suas propriedades químicas e físicas. A. W. Hofmann sintetizou o formaldeído deliberadamente em 1868 por reação do metanol e ar na presença de um catalisador de platina e estabeleceu de maneira definitiva sua identidade química. No ano de 1886, Low inventou um método de obtenção com catalisador de cobre e em 1910 Blank patenteou o catalisador de prata. A produção industrial começou na Alemanha no ano de 1888 e nos E.U.A em 1901. Desde 1910 fabricam-se quantidades crescentes de formaldeído por oxidação do gás natural e dos hidrocarbonetos alifáticos inferiores, KIRK & OTHMER (1969).

Mais simples e mais característico entre os aldeídos alifáticos, o formaldeído é hoje o mais tecnicamente importante de todos os aldeídos que figuram na moderna indústria química. Também é o mais importante produto do metanol. A Tabela 2.1 mostra que cerca de 50% do total do metanol produzido em 1974 foi usado nesta aplicação.

O formaldeído (metanol, formol) é encontrado comercialmente a 37% em solução aquosa, com 1 a 7% de metanol adicionados como inibidor ou estabilizante. O metanol previne a

precipitação de polímeros que se formam na solução, particularmente a baixas e moderadas temperaturas. O gás puro de formaldeído é polimerizado rapidamente a temperaturas ordinárias. A polimerização é catalisada por pequenas quantidades de vapor de água, ácido fórmico, ácido acético e outras impurezas em solução comercial.

O formaldeído é produzido principalmente para atender o mercado da fabricação de resinas e plásticos. Durante a IIª Guerra Mundial uma certa quantidade de formaldeído foi usada na fabricação do hexametilenotetramina (hexamina) para explosivo.

A Tabela 2.2 mostra os vários usos da produção mundial de formaldeído.

	U.S.A.	EUROPA	JAPÃO
FORMALDEÍDO	880	1,200	540
DIMETIL TETRAFTALATO	135	140	90
METILAMINA	90	100	30
METIL HALETOS	80	70	30
METIL METACRILATOS	90	50	40
SOLVENTES	170	220	90
OUTROS	555	420	180
TOTAL	2000	2200	1000

Tabela 2.1 - Consumo de metanol em 10^3 toneladas ano em 1974, LE PAGE (1978).

2.1.1- Processos Comerciais Usando Metanol para Obtenção do Formaldeído.

Existem muitos processos para oxidação do metanol em formaldeído, mas na prática eles podem ser associados por um dos seguintes métodos:

(1) desidrogenação catalítica do metanol combinado com a combustão parcial do hidrogênio resultante.



O catalisador usado neste processo é a prata. A reação ocorre na razão metanol/ar no alto limite da flamabilidade. A conversão porém não é completa (85-90%).

(2) oxidação direta do metanol em formaldeído usando catalisador baseado na combinação do óxido de ferro, óxido de molibdênio cuja formulação é secreta e patenteada, LE PAGE (1978). A conversão é quase completa a seletividade excelente. A reação ocorre na razão metanol/ar abaixo do limite da flamabilidade.

Segundo FRANCESCO, TRAÍNA (1883), subsiste muita incerteza sobre o limite inferior de flamabilidade nas condições de operações. A literatura dá indicações que vão de um mínimo de 3,4% até um máximo de 7% em volume, e que na prática se opera sem inconvenientes com 6,7-7% de metanol em ar.

USO	U.S.A	EUROPA OCIDENTAL	JAPÃO
RESINAS TERMOSSINTÉTICAS	55	54	50
UREA	28	37	53
FENOL	21	12	9
MELANINA	6	5	8
POLIACETAIS	9	4	2
PENTAERITOL	5	4	7
HEXAMETILENO TETRAMINA	7	4	6
OUTROS	24	34	15

Tabela 2.2 - Uso do formaldeído em 10^3 tonelada ano em 1974, LE PAGE (1978).

2.2 - Óxidos Metálicos como Catalisadores na Transformação do Metanol em Formaldeído.

Numerosos óxidos ou misturas de óxidos têm sido estudados e freqüentemente patenteados para oxidação catalítica de metanol em formaldeído. Entre eles estão óxido de vanádio (V_2O_5), óxido de cério (CrO_2), misturas de óxidos tais como óxido de molibdênio e óxido de tungstênio (MoO_3/WO_3), óxido de vanádio e óxido de tungstênio (V_2O_5/WO_3). Diante destas várias espécies ativas os dados convergem para uma posição preferencial da mistura de óxidos de molibdênio VI e ferro III, LE PAGE (1978).

ADKINS, MEHARG E PERTENSON (1931) descobriram as propriedades, quanto a seletividade e atividade, da mistura destes óxidos na oxidação do metanol em formaldeído.

O uso da mistura do óxido de ferro e molibdênio não foi mostrada originalmente no início da sua descoberta.

Um fato que induziu o IFP (Institut Français du Petrole) a começar a se envolver nesta área foi a exploração de novos métodos de sínteses da mistura desses óxidos, os quais foram desenvolvidos em laboratório em 1964. Estes métodos permitem obter seletivamente mistura dos óxidos ativos sem usar largo excesso de molibdênio anídrico, que é muito menos ativo do que a mistura dos óxidos.

O trabalho feito por ADKINS et alli (1931) teve como objetivo básico a determinação da influência da composição do óxido de ferro e molibdênio sobre atividade e seletividade.

BORESKOV (1966), mostrou que a fase ativa é o molibdato de ferro, que é intrinsecamente muito mais ativo do que os compostos óxidos. A atividade máxima foi obtida na razão atômica ($R = Mo/Fe$) em torno de 1,7. A presença do molibdato de ferro tem sido confirmado por numerosos métodos físicos-químicos como difração de raio-X, infravermelho e paramagnetismo de ressonância eletrônica.

A seletividade do óxido de molibdênio e do molibdato de ferro III é muito alta, entretanto o óxido de ferro é pouco seletivo e produz CO_2 por oxidação total. Por exemplo, para 30% de conversão do metanol sobre o óxido de ferro, a seletividade em formaldeído é 20%.

LE PAGE (1978), chegou a duas conclusões no que diz respeito a otimização da composição química do catalisador:

(1) A presença do óxido de ferro, que é menos seletivo, deve ser relativamente evitada na mistura de óxidos. Para isto, muitos catalisadores industriais contêm mais óxido

de molibdênio comparado estequiometricamente com o molibdato de ferro livre através da reação no estado sólido.

(2) o excesso de óxido de molibdênio vai retardar a decomposição do molibdato férrico nos pontos quentes do leito catalítico e também reduzirá a cristalização do molibdato férrico, que resulta em menor área específica e portanto baixa atividade durante a calcinação e reação. Um grande excesso do óxido de molibdênio vai ter a desvantagem de reduzir a atividade específica por grama do catalisador além de reduzir a resistência mecânica.

2.3 - Escolha da Espécie Ativa

O primeiro estágio fundamental na formulação dos catalisadores é a escolha da espécie ativa. Esta escolha invariavelmente é feita segundo orientação experimental e conhecimento das propriedades das substâncias.

É necessário também saber qual a reação desejada e decidir qual a ligação na molécula reagente espera-se que se rompa durante a reação catalítica.

Sabe-se também que a termodinâmica nos dá o rendimento máximo possível da reação e através disto nos dá o rendimento de produtos indesejáveis, se o catalisador não foi seletivo. Quando na reação há a participação de muitos reagentes, há um grande número de produtos termodinamicamente possíveis formados através de reações entre os reagentes e produtos ou por reação entre os produtos. Num sistema orgânico, o carbono é usualmente um dos possíveis produtos indesejáveis. Por isto também é necessário observar quais são as ligações

cujas ativações são indesejáveis. A escolha da espécie ativa é então feita observando os critérios negativos bem como, principalmente, os critérios positivos.

A Tabela 2.3 mostra uma lista teórica dos tipos de ligações usualmente ativadas associadas com as diferentes espécies.

Mais de uma espécie ativa pode ser usada na formulação de um catalisador, são também chamados catalisadores mistos.

Conforme ANDREW (1981), quando empregamos mais de uma espécie ativa na formulação do catalisador o resultado final se torna imprevisível devido a incerteza das espécies catalíticas.

Quando dois metais mutualmente solúveis são empregados para a formulação de um catalisador, existe uma relativa incerteza quanto ao grau de mistura, sobre que átomos de metais estão concentrados na superfície sob condições de reação e quanto a extensão dos efeitos que podem causar sobre a atividade e seletividade do catalisador.

Quando dois componentes não miscíveis são usados para formulação de um catalisador é possível que alguma alteração ocorra que modifique as propriedades catalíticas. Por exemplo, quando se tem metal cristalino de platina sobre um componente ácido cerâmico, pode ocorrer alteração em alguns cristais de platina devido à transferência de elétrons entre o metal e o suporte óxido.

É necessário experiências ao longo dos anos para que se chegue a um catalisador satisfatório industrialmente.

ATIVACÃO REQUERIDA	ESTADO DO CATALISADOR	ATIVIDADE ALTA	ATIVIDADE MÉDIA
H ⁻	metal, óxido sulfatos	Pd, Pt, Rh, Ru, In	Mo, Ni, Ag, Cu, W, Cr, Co, Zn, V
O=	metal ou óxido	Pt, Pd, Mn, Co, Cu	Ag, Ni, Fe, V
C=	metal	Fe, Ru, Co, Mo	Ni, Co
N=	metal	Fe, Ru, Cs, Mo	W, Mn, U
S=	sulfato	Mo, W	Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Zn, V
C	carbonato	K, Na	Ca
Cl ⁻	clorato	Cu, Zn, Hg, Ag	
H ₂ O, OH	óxido de hidróxido	W, P, V, Ca, Th, Mg	B, Al, Ti, Hg, Zn, Si, Al
H ⁺	óxido ou haletos	ou óxidos (Si, Al, P, Cr)	haletos (Al, Sn, Zn, B)
HCl	óxido cloratos	ou Si, Al, Al	
-C=C-	metal ou óxido	Pd, Pt, Rh, Ru	Co, Ni, Fe, Ir,
{			W, Mo, Cr, Cu
-C=C-	sais	Hg, Cu, Ag	Zn
-C=C-			
CO	metal ou óxido	Pt, Cu, Pd, In	Zn, Co, Fe, Mn, Ag
SO ₂	metal ou óxido	Pt, V	Fe, Al

Tabela 2.3 - Seleção das espécies catalíticas, ANDREW (1981).

2.4 - Esquema para Acentuar a Seletividade Catalítica

ANDREW (1981) afirma que se adequada seletividade numa reação química não tem sido atendida pelo ajustamento da espécie catalítica sólida, há inúmeros meios químicos beneficentemente testados em certas ocasiões, para ajustá-la.

A Figura 2.1 demonstra os exemplos comerciais em uso.

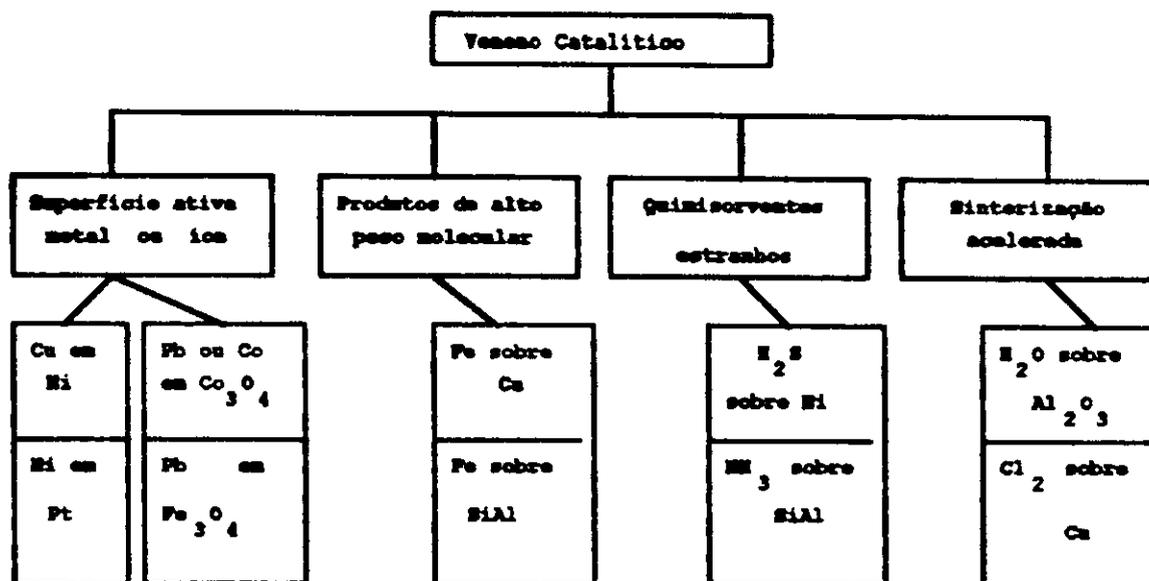


Figura 2.1 - Esquema típico para acentuar a seletividade catalítica, ANDREW (1981).

Três destes esquemas mostram a adição de duas espécies que são quimisorvidas sobre a espécie catalítica, mas não reagem com os reagentes e produtos e nem modificam a superfície catalítica. São eles o veneno e o inibidor. O outro esquema diz respeito a zeólita, que seleciona o tamanho das moléculas a serem adsorvidas sobre ela.

2.4.1- Utilização do Veneno

Do sistema listado acima, a classe de veneno catalítico é usado criteriosamente em pequenas quantidades. Há uma regra geral na catálise heterogênea que diz o seguinte: quanto mais ativo o catalisador menos seletivo ele é, daí o uso de pequenas quantidades de veneno. Em alguns casos até mesmo grandes quantidades de venenos devem estar num fluxo gasoso, eles devem até mesmo ser produtos da reação tal como o gás sulfídrico (H_2S), quando da hidrosulforização de óleos. Neste caso o catalisador envenenado é a espécie e o veneno mais ativo

entre eles deve ser o escolhido como espécie ativa. A Figura 2.2 mostra alguns exemplos de venenos. Uma das variedades é um átomo ou íon não catalítico na superfície ativa.

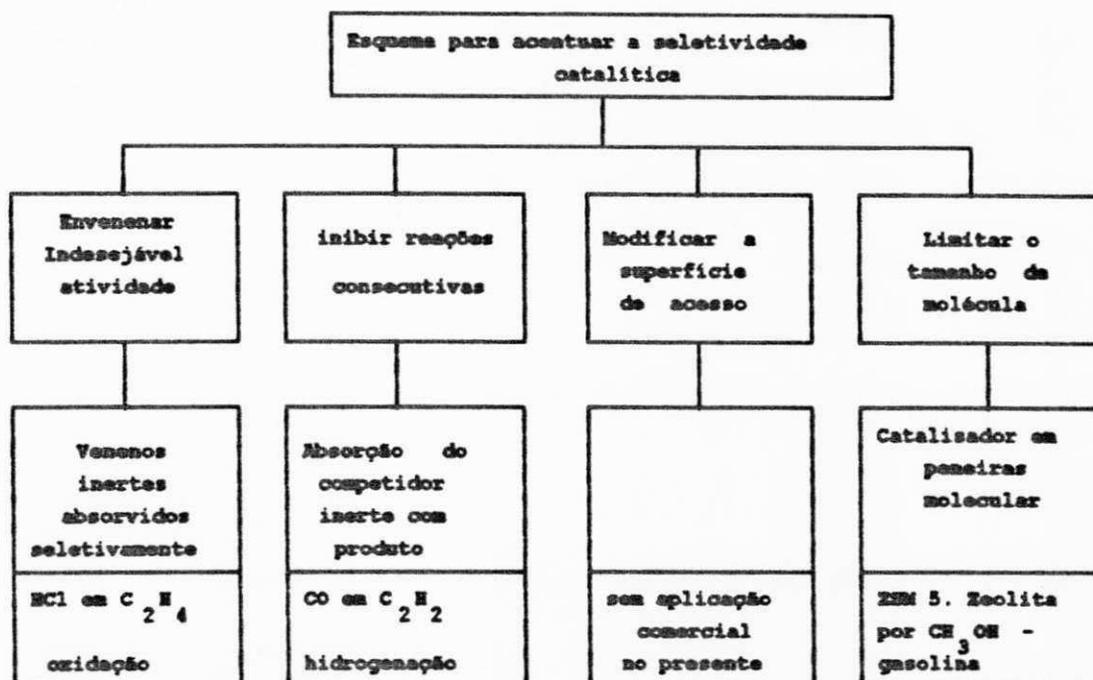


Figura 2.2 - Diferentes tipos de veneno, ANDREW (1981).

Outra forma de veneno é uma espécie que acelera a formação de polímeros de alto peso molecular ou coque de tal maneira que o catalisador é rapidamente desativado pela formação de uma cobertura destes subprodutos. Catalisadores de ferro em cobre para a síntese de metanol ou Fe em Si/Al para craqueamento catalítico são exemplos disto.

Ácido clorídrico (HCl) e água tem um efeito mais pernicioso do que meramente agirem como venenos temporários. Eles são quimisorvidos na espécie catalítica, difundem-se através da superfície dos pequenos cristais para grandes cristais resultando em um rápido crescimento dos cristais diminuindo com isto a área superficial e a atividade catalítica

por grama da espécie catalítica. Esta diminuição, lógico, é irreversível até mesmo quando da retirada do veneno.

2.5 - Sítios Ativos

Freqüentemente têm-se estimado que apenas uma pequena fração da superfície das espécies catalíticas é ativa e portanto tem surgido o conceito de sítios ativos. A causa disto, assume-se por hipótese, pode ser devido aos deslocamentos, distâncias entre os cristalitos, cantos etc, em metais bem como impurezas nos átomos de metais e óxidos. Com os catalisadores metálicos, o formulador normalmente ignora este aspecto porque não há praticamente um caminho pelo qual ele pode afetar estes sítios, a não ser pela composição mássica dos cristalitos metálicos, pelo suporte no qual eles estão dispersos, pela temperatura, pressão e composição dos reagentes. Na indústria, catalisadores metálicos e alguns catalisadores óxidos quase que invariavelmente operam em temperaturas nas quais a estruturação da superfície do cristal metálico é mudada de tal maneira que os defeitos da superfície e dos sítios ativos sejam mantidos em um estágio de estado dinâmico apropriado para cada caso. Por esta razão, o critério de defeitos extras nos cristais metálicos de um catalisador submetendo-o a priori, por alguns instantes a uma radiação nuclear, tem apenas efeito temporário.

Há somente uma classe de catalisadores onde o que acima foi mencionado não se aplica. É o caso dos catalisadores ácido cerâmico tal como a sílica gel-alumina na forma de cristais de zeolitas. Estes catalisadores são empregados devido

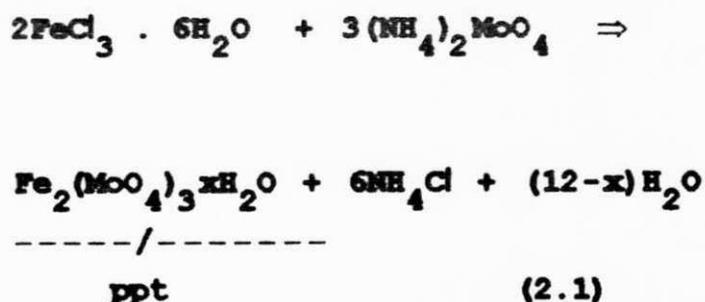
a sua capacidade de trocar os prótons H^+ em temperaturas menores comparadas com seu ponto de fusão. Os defeitos são criados durante a preparação do catalisador devido a presença de Al^{+3} em locais onde deveria estar Si^{+4} , estes sítios podem ficar ativos permanentemente. A atividade deste catalisador pode estar correlacionada às atividades destes sítios determinados por métodos de titulação, antes do seu uso.

2.6 - Preparação Química dos Catalisadores a Base de Óxido de Ferro e Molibdênio.

Vários são os métodos usados na fabricação industrial do catalisador Fe/Mo para oxidação do metanol. Destacam-se entre eles precipitação, gelificação, impregnação e mistura mecânica.

2.6.1- Precipitação

Como mostrado na reação seguinte, a precipitação do molibdato de ferro é obtida a partir do cloreto de ferro e molibdato de amônio.



O precipitado é separado do licor mãe, lavado, secado, triturado e usualmente comprimido em tabletes. Segundo

LE PAGE (1978), este método não leva a um catalisador homogêneo porque a composição do precipitado varia durante a formação e a reação não é quantitativa, uma vez que o molibdênio remanescente do licor mãe se adsorve sobre o precipitado. Estequiometricamente a razão atômica Mo:Fe corresponde a 1,5, entretanto o catalisador industrial esta razão encontra-se na faixa de 2,5 a 4,5.

2.6.2- Gelificação

Para obter um catalisador de composição homogênea em escala submicron, vários métodos de preparação têm sido estudados e patenteados pelo I.F.P (Institut Français du Petrole), LE PAGE (1978).

Um método mais específico consiste na formação do gel precipitado de molibdato de ferro possivelmente contendo íons estranhos. O molibdato de amônio, com concentração 0.5-2.5 mol/l de MoO_3 , é misturado com nitratos de ferro e possivelmente com promotores a base de nitratos metálicos com concentração de 0.3 g/l de íons. A temperatura deve estar abaixo de 30°C e mantendo uma agitação intensa. Se estes passos forem seguidos criteriosamente, o mais fino precipitado é transformado em gel duro e quebradiço que espontaneamente torna-se transparente. A transparência e as propriedades isentrópicas do gel são indicadores da homogeneidade na escala submicron. Depois deste passo essencial na gelatização da solução o gel é secado, triturado, maturado, comprimido e calcinado de acordo com o diagrama da Figura 2.3.

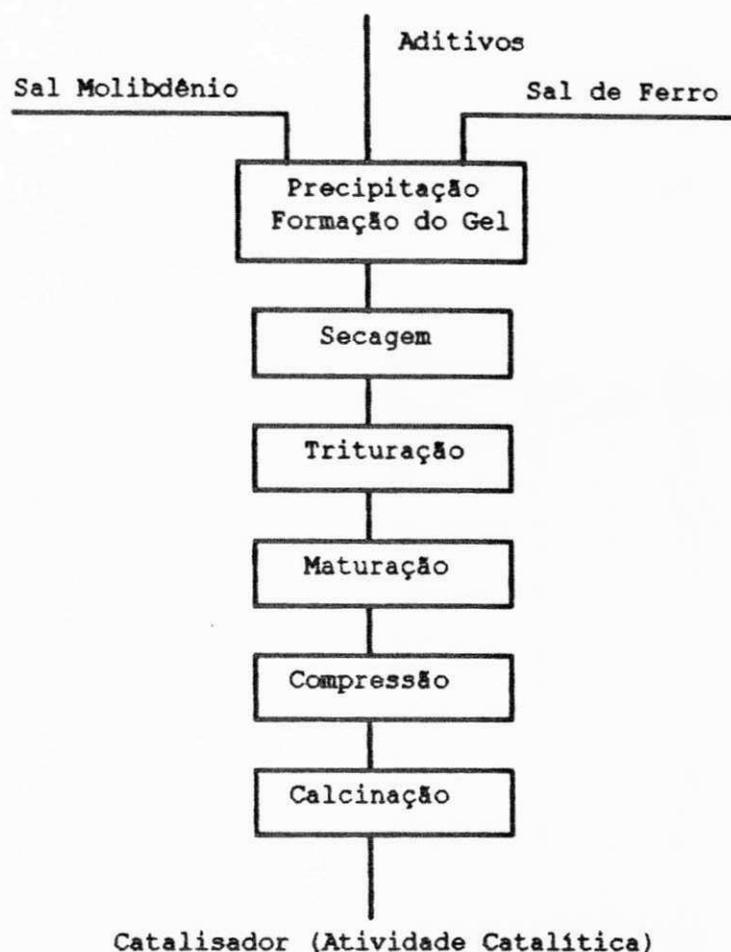


Figura 2.3 - Diagrama de blocos simplificado ilustrando a preparação do catalisador molibdato de ferro, LE PAGE (1978).

2.6.3- Impregnação

O método consiste basicamente em promover o contato entre o suporte poroso, inerte ou quimicamente ativo, com a solução normalmente aquosa do composto metálico.

No que diz respeito ao catalisador a base de óxido de ferro e molibdênio, a BASF (Badische Amlin und Soda Fabrik) trata partilhas de silicato de magnésio (DE = 5,5 mm) pré-aquecido a 200-250°C com uma suspensão aquosa de heptamolibato de amônio, nitrato de ferro, bicromato de amônio e fosfato, obtendo após tratamento térmico a 420°C, um catalisador com 10%

de princípios ativos. Este catalisador não tem aplicação industrial nem pela BASF (que utiliza o processo com prata) nem por terceiros, porque apesar de seletivo é pouco ativo e exige uma temperatura de processo a 380°C.

FRANCESCO TRÁINA (1983) usou o termo pseudo-impregnação, no caso do catalisador em exame, para referir-se a uma tecnologia de introdução dos promotores, tendo sido a preparação fundamental a precipitação normal ou gelificação, sendo este último método descrito anteriormente.

Um exemplo de impregnação com o fim de introduzir promotores é descrito pela SIR que prepara um precipitado amorfo a partir do paramolibdato de amônio e cloreto férrico na razão molar Fe/Mo (1,8-2,0) e depois de o ter transformado por aquecimento numa mistura de molibdato férrico cristalino o lava, seca, granula e impregna com solução de nitrato de bismuto (1.5-0.5% de Bi no produto acabado). Este catalisador também não teve até agora emprego industrial.

2.6.4- Mistura Mecânica

O método consiste basicamente em misturar a úmido ou a seco, dois componentes na forma de óxidos ou sais dos metais desejados, quando existe a dificuldade de solubilizar os constituintes do catalisador.

No caso do catalisador a base de Fe/Mo, um exemplo de preparação química pelo método da mistura mecânica a seco é descrito por HABERSBERGER (1970) que mistura perfeitamente o óxido de ferro e anidrido molibdênio pulverizados. A mistura por via úmida é utilizada quando se pretende introduzir

promotores que não são possíveis de coprecipitar com os elementos ativos.

2.7 - Cinética da Oxidação Catalítica do Metanol em Formaldeído.

A reação de oxidação catalítica de hidrocarbonetos e seus derivados é extremamente exotérmica. Os estudos cinéticos destas reações são complicados pela presença dos gradientes de temperatura e concentração.

A oxidação catalítica do metanol em formaldeído sobre o catalisador de ferro e molibdênio é um exemplo de uma reação extremamente exotérmica. Vários autores têm estudado a cinética desta reação.

Segundo SANTACESARIA et alli (1980), JIRU et alli (1974) sugeriu um mecanismo redox similar ao adotado por MARS VAN KREVELLEN (1954) para descrever uma oxidação de hidrocarbonetos aromáticos sobre pentóxido da vanádio. Ambos os modelos cinéticos têm sido usados para simulação dos reatores industriais.

EDWARDS et alli (1974) estudou esta reação num reator de reciclo e mostrou que neste sistema reagente as limitações de massa e calor mascaram a obtenção dos dados cinéticos nas temperaturas excedentes a 280°C.

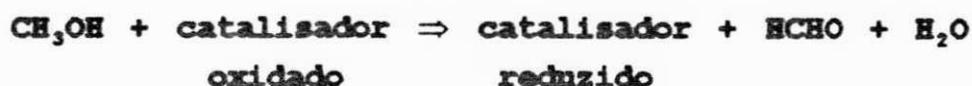
SANTACESARIA et alli (1980), JIRU et alli (1974) estudaram a influência dos produtos da reação sobre a velocidade de reação. Segundo eles, o formaldeído afeta a velocidade de reação enquanto a água não. Por outro lado

PERNICONE et alli observou um significativo efeito da água no decréscimo da velocidade de reação.

Muitos autores assumem a expressão de velocidade de reação pela seguinte equação:

$$v = \frac{p^x_{CH_3OH} p^y_{O_2}}{a p^x_{CH_3OH} + b p^y_{O_2}} \quad (2.2)$$

O mecanismo redox, envolve os dois seguintes estágios:



com

$$v_1 = k_1 p^P_{CH_3OH} \quad (\text{oxidação do catalisador})$$

e

$$v_2 = k_2 p^Y_{O_2} \quad (\text{redução do catalisador})$$

Assume-se que o estágio de equilíbrio oxidação-redução do catalisador não muda ($v_1=v_2$) e que a soma dos centros ativos em cada estágio de oxidação e redução permanece constante (redução do catalisador) + (oxidação do catalisador) = C, e que os parâmetros $a = 1/Ck_2$ e $b = 1/Ck_1$ dependem somente

da temperatura. Diante disto a equação de velocidade (2.2) é usualmente aceita. Há algumas controvérsias quanto ao valor de ρ e y no entanto é mais utilizado o valor de 0,5, determinado por DANTE (1964) e seus colaboradores. Em seus estudos cinéticos eles encontraram um modelo matemático que mostrava concordância muito boa com os experimentos realizados num reator industrial.

ALSO e PERNICONE (1972), como também BIBIN e POPOV (1969), mostraram que há uma extrema inibição das reações entre produtos na prática industrial, onde a conversão do metanol em formaldeído é quase que total, LE PAGE (1979).

2.7.1- Energia de ativação

JIRU et alli (1974) estudando a cinética desta reação encontraram um valor para a energia de ativação aparente em torno de 19,2 Kcal/mol para temperatura abaixo de 250°C. Nesta condição, no sistema considerado por ele, não havia gradientes de temperatura e concentração.

EDWARDS et alli (1974) encontraram um valor de 19,5 Kcal/mol, na ausência das limitações de transporte.

A energia de ativação, conforme A. J. DANDY (1963), abrange uma faixa de 11-51 Kcal/mol para a desidrogenação do metanol sobre o óxido de zinco preparado por vários métodos.

MENOLD (1960) concluiu que a energia de ativação, para a desidrogenação do metanol pode baixar de 44 Kcal/mol para 24,5 Kcal/cal quando usou catalisador de óxido de zinco puro e óxido de zinco dopado com 0,4% de óxido de lítio, respectivamente.

CHUNG et alli (1988), estudando a reação de oxidação do metanol sobre óxido de molibdênio e mistura destes com óxidos para obtenção do formaldeído, encontraram dois valores da energia de ativação 8,2 Kcal/mol e 20,2 Kcal/mol para baixa temperatura (180-230°C) e alta temperatura (>230°C), respectivamente.

Segundo ele a existência destes dois valores é devido a mudança na superfície do catalisador e a reestruturação do óxido de molibdênio para acomodar o oxigênio perdido.

3 - SISTEMA EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Neste capítulo descreve-se o sistema experimental, a metodologia empregada durante a realização dos testes catalíticos e os reagentes químicos utilizados.

3.1 - Sistema Experimental

O esquema do sistema experimental está representado na Figura 1.

A massa do catalisador previamente conhecida (50 a 200 mg), era colocada em um reator tubular com dimensões 5 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, segundo o método sanduíche. Tal método consiste basicamente na separação do catalisador, localizado no bulbo do reator, por lã de vidro e esferas de vidro que tem por finalidade diminuir o gradiente de temperatura e evitar o arraste do catalisador ao longo do reator.

O aquecimento do reator era feito em forno tubular com resistência elétrica e a temperatura desejada conseguida através do variador de voltagem ligado diretamente ao controlador proporcional de temperatura. O termopar de cromo-alumínio tipo K estava localizado bem junto ao leito catalítico para que tivesse conhecimento da temperatura de reação. Na saída do reator, os produtos formados e o reagente não convertido passavam continuamente por uma válvula de amostragem. Quando necessário, a amostra era injetada diretamente no cromatógrafo e registrada na forma de

cromatogramas por um registrador da Instrumentos Científicos C. G. Ltda conectado ao cromatógrafo.

Na saída da válvula de amostragem também estava conectado um bolhometro que tinha por finalidade medir o fluxo total dos gases que saíam do reator.

Utilizou-se o cromatógrafo a gás modelo 35370, da Instrumentos Científicos C. G. Ltda, para a realização dos testes catalíticos. O detector era de condutividade térmica, o recheio da coluna de PORAPAK-N e o gás de arraste o hidrogênio puro.

Previamente foi feita uma calibração para a identificação dos componentes a ser analisada.

A atividade, a seletividade e o rendimento dos catalisadores foram calculados segundo as definições que são encontradas na lista de símbolos. Neste trabalho rendimento e formação possuem o mesmo significado.

Todos os testes foram realizados sob as mesmas condições cromatográficas, descritas na Tabela 3.1.

TEMPERATURA DO DETECTOR	96°C
TEMPERATURA DO VAPORIZADOR	110°C
TEMPERATURA DA COLUNA	110°C
FLUXO DO GÁS DE ARRASTE (H ₂)	0.02 ml/min

Tabela 3.1 - Condições cromatográficas.

3.2 - Metodologia

A metodologia empregado no trabalho, tanto na preparação dos catalisadores quanto na realização dos testes

catalíticos, pode ser acompanhada através do fluxograma da Figura 3.1.

Os produtos químicos "pro analyse" usados na preparação dos catalisadores estão discriminados abaixo:

- Molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 4\text{H}_2\text{O}$. Marca QUIMIS. pureza 99%.
- Óxido de ferro (FeO). Marca QUIMIS, pureza 99%.
- Metanol (CH_3OH). Marca MERCK, pureza 99%.
- Formaldeído (HCHO) em solução 37%. Marca MERCK, pureza 37,38%.
- Ácido clorídrico (HCl) em solução 88%. Marca VETEC.
- Hidrogênio puro (H_2). White Martins.
- Nitrogênio puro (N_2). White Martins.
- Água destilada.

3.2.1- Preparação dos Catalisadores

Tendo como um dos objetivos deste trabalho a comparação entre um catalisador industrial e outro preparado em laboratório se faz necessário dar algumas informações gerais sobre o catalisador industrial FK-2, fabricado pela Haldor TOPSOE A/S.

O catalisador industrial consiste aproximadamente de 80% de óxido de molibdênio e 20% de óxido de ferro, promovido com óxido de cromo. As temperaturas normais de operação estão entre 250°C e 450°C. A Figura 2 mostra o catalisador na forma de anéis com dimensões $(\text{DE}/\text{DI}) \cdot \text{H} = [(4,3/1,7) \cdot 3,5]$ mm. Estas especificações foram obtidas da revista distribuída pela Haldor TOPSOE S/A.

Com base nas informações referentes ao catalisador industrial, preparou-se em laboratório um catalisador com composição mássica de 18:82 de óxido de ferro e óxido de molibdênio respectivamente. Uma vez que manteve-se a proporção estequiométrica, espera-se tal composição. Não foram realizadas análises químicas das amostras.

Foram analisados diferentes métodos de preparação dos catalisadores. Os métodos de preparação foram denominados:

- a) Evaporação do Solvente;
- b) Mistura Heterogênea;
- c) Mistura Mecânica.

A descrição dos catalisadores pelos três métodos está no Apêndice I.

3.2.1.1- Método de Evaporação do Solvente

Neste método foi preparada uma solução precursora a partir da mistura da solução do molibdato de amônio com a solução do cloreto de ferro.

A mistura das soluções foi feita sobre agitação constante e depois foi colocada sobre placa aquecedora. A evaporação do solvente ocorreu lentamente a uma temperatura de $90^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ formando uma pasta viscosa de cor mostarda. Antes da evaporação total do solvente, a amostra foi colocada na estufa a uma temperatura de $114^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até ficar seca e de massa constante, sendo posteriormente calcinada a 450°C por uma hora e seis horas, depois foi peneirada e triturada a 400 mesh Tyler.

3.2.1.2- Método da Mistura Heterogênea

Neste método o precursor foi preparada a partir da suspensão do óxido de ferro em solução do molibdato de amônio.

A evaporação do solvente ocorreu sobre placa aquecedora a uma temperatura $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até obtermos uma pasta de cor vermelha. Antes da total evaporação do solvente a amostra foi colocada na estufa a temperatura de $114^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até ser obtida massa constante, posteriormente calcinada a 450°C por uma hora e seis horas, triturada e peneirada a 400 mesh Tyler.

3.2.1.3- Método da Mistura Mecânica

Neste método foi feita a mistura mecânica dos óxidos de ferro com molibdato de amônio em proporções que possibilitavam a obtenção da composição mássica 18:82.

A amostra foi submetida às temperaturas de calcinação 400, 450 e 500°C e tempos de calcinação uma hora e seis horas depois foi triturada e peneirada a 270 mesh Tyler.

3.2.2- Testes Catalíticos

Nesta seção estão descritos os testes catalíticos realizados com os catalisadores preparados em laboratório e com o catalisador industrial FK-2. O objetivo foi avaliá-los e compará-los.

Inicialmente foram realizados testes, no cromatógrafo, com substâncias puras de metanol e formaldeído

com o intuito de verificar os parâmetros ótimos de trabalho. Tais como, temperatura da coluna, do detector, do vaporizador e tempo de residência. Estes parâmetros estão mostrados na Tabela 3.1.

Foi feita uma padronização objetivando a relação entre as áreas do pico de metanol e formaldeído, registrados no cromatograma, com os número de moles representativos de cada área, ver apêndice II.

A padronização era feita periodicamente e na maioria das vezes manteve-se constante.

Devido a demora na estabilização do cromatógrafo utilizou-se inicialmente o nitrogênio como gás de arraste por ser economicamente mais viável. Logo após estabilização do cromatógrafo o gás era trocado pelo hidrogênio puro.

A literatura trata de várias temperaturas e tempos de calcinação para obtenção da fase ativa. Testes preliminares foram realizados com catalisadores preparados em laboratório pelo método da evaporação do solvente. As temperaturas de calcinação utilizadas foram 450°C, 550°C e 650°C por um tempo de uma hora. Decidiu-se iniciar a avaliação com a temperatura de calcinação de 450°C.

Também através de testes preliminares comprovamos que o óxido de ferro, por necessitar de uma menor massa para decompor o metanol sob mesma condições de reação, é mais ativo do que o óxido de molibdênio.

Todos catalisadores foram ativados em fluxo de ar, a uma temperatura de 300°C por um tempo de uma hora, antes de serem iniciados os testes catalíticos.

Por ser uma reação extremamente exotérmica havia dificuldade em controlar a temperatura do reator. Devido a isto, os estudos catalíticos foram realizados a intervalos de temperatura de reação decrescente (resfriando).

O trabalho experimental foi dividido em seis etapas, descritas logo a seguir, e podem ser acompanhadas através do fluxograma da Figura 3.1.

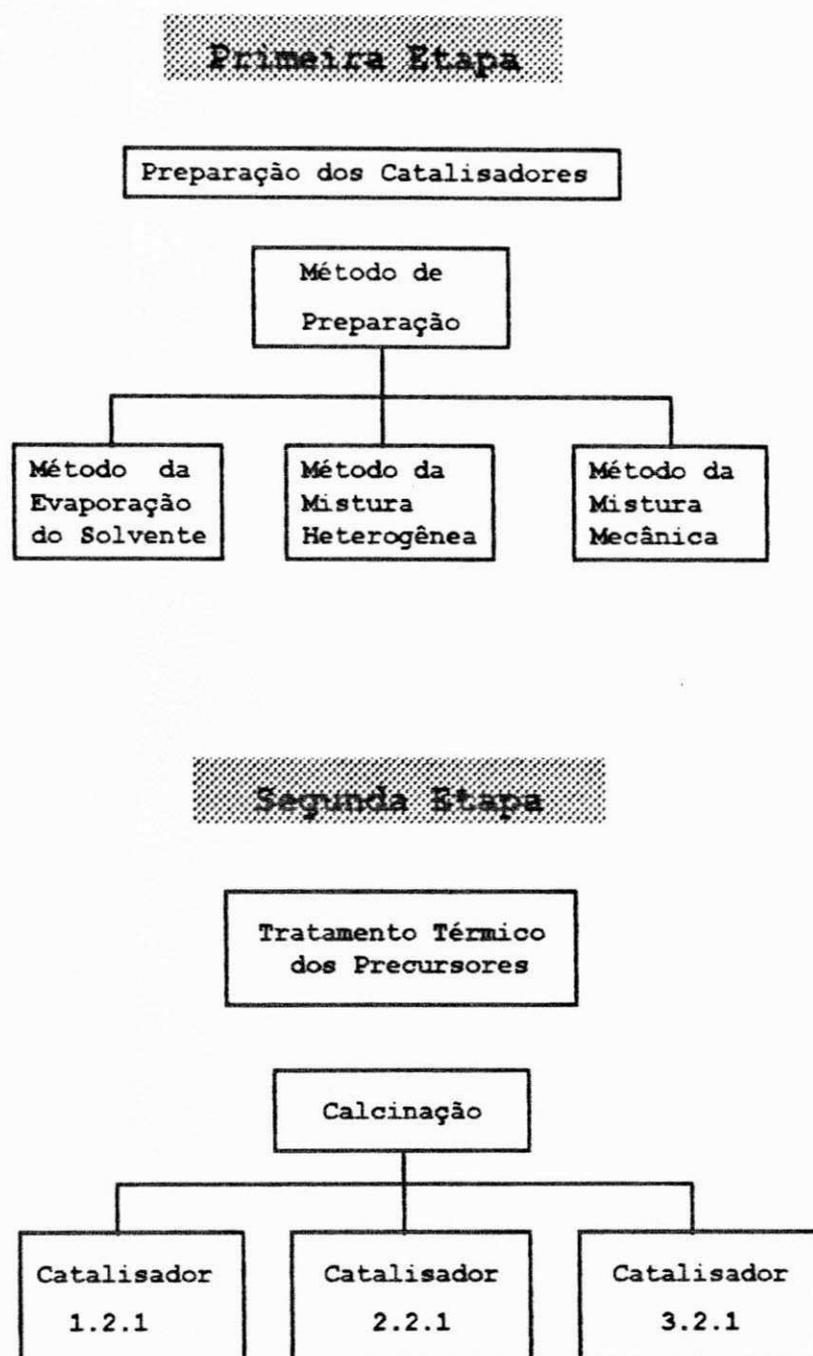


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de condução do trabalho experimental (Etapa 1 e Etapa 2).

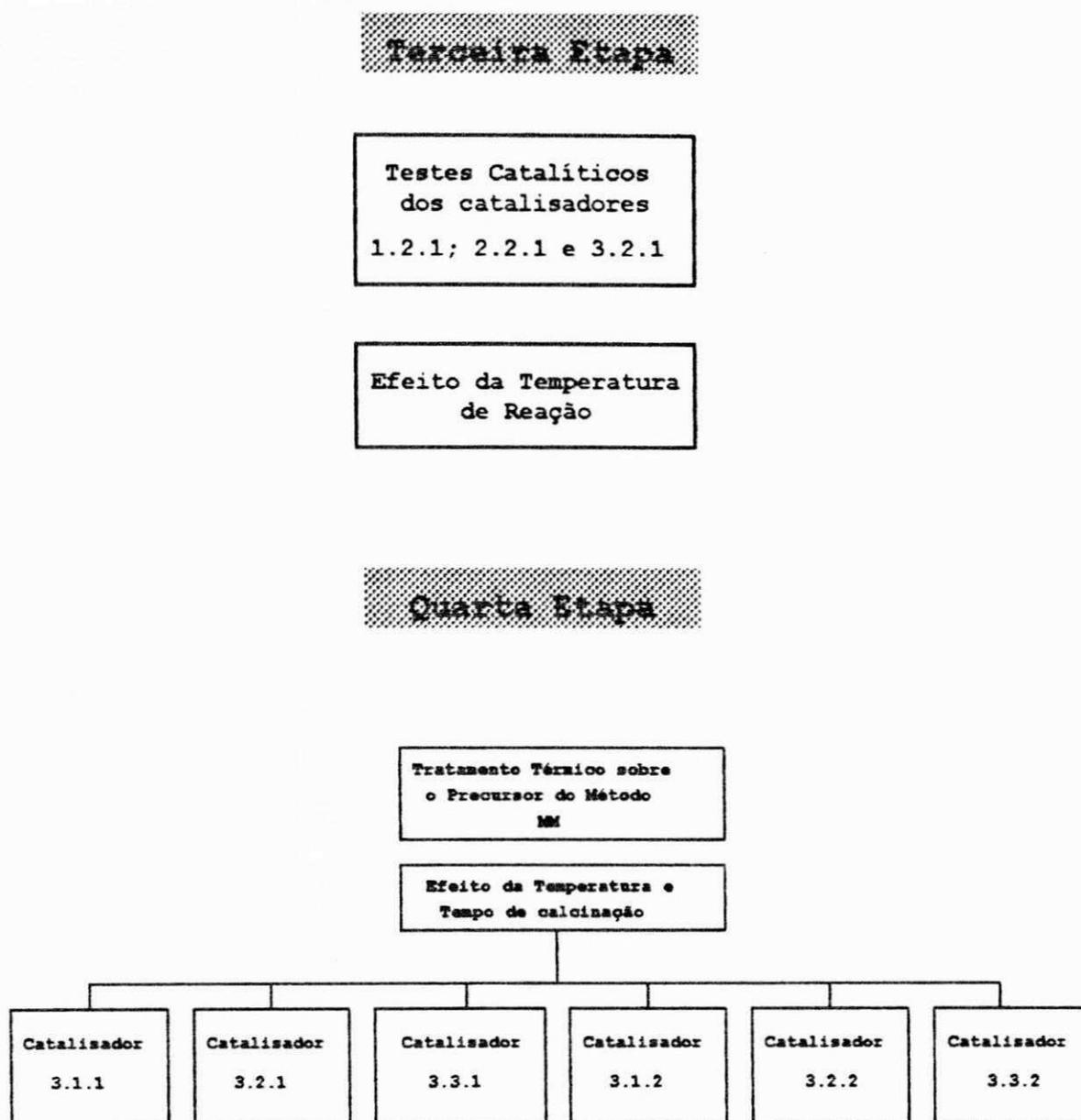


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de condução do trabalho experimental (Etapa 3 e Etapa 4).



Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de condução do trabalho experimental (Etapa 5 e Etapa 6).

Primeira Etapa - Preparação dos catalisadores por três métodos: Evaporação do Solvente, Mistura Heterogênea e Mistura Mecânica.

Segunda Etapa - Tratamento térmico dos precursores. Variação da temperatura de calcinação.

Terceira Etapa - Escolha do melhor método de preparação levando-se em consideração a atividade e seletividade dos catalisadores.

Quarta Etapa - Tratamento térmico sobre os precursores da mistura mecânica e escolha dos melhores catalisadores preparados em laboratório neste trabalho.

Quinta Etapa - Estudo comparativo entre o catalisador preparado em laboratório 3.1.1 e o catalisador industrial FK-2.

Sexta Etapa - Estudo do efeito de difusão externa e cálculo da energia de ativação dos catalisadores 3.1.1 e FK-2.

3.2.2.1- Efeito da Variação do Tempo de Calcinação Sobre os Catalisadores Preparados em Laboratório.

Foi analisado o efeito da variação do tempo de calcinação sobre a atividade e seletividade dos catalisadores preparado pelos três métodos. As condições experimentais foram:

- Massa dos catalisadores : 100 mg
- Temperatura de calcinação : 450°C
- Temperatura de reação : 320 - 400°C
- Fluxo de alimentação (metanol/ar): 20 ml/min.

Através destes testes foi escolhido o método de preparação da mistura mecânica para verificação do efeito da temperatura e tempo de calcinação.

3.2.2.2- Efeito da Temperatura e Tempo de Calcinação Sobre os Precursores Preparado pela Mistura Mecânica.

O método da mistura mecânica foi escolhido para verificar que influência o efeito da temperatura e tempo de calcinação teriam sobre os catalisadores. As condições experimentais foram:

- Massa do catalisador : 100 mg
- Temperatura de calcinação : 400, 450, 550°C
- Tempo de calcinação : 1h e 6h
- Temperatura de reação : 240 - 400°C.

3.2.2.3- Efeito da Estabilidade

O estudo da estabilidade foi realizado sobre os catalisadores FK-2 e 3.1.1. As condições de operações são:

Catalisador 3.1.1

- Massa do catalisador : 100 mg
- Temperatura de reação : 330°C
- Fluxo de alimentação : 20 ml/min.

Catalisador FK-2

- Massa do catalisador : 100 mg
- Temperatura de reação : 330°C
- Fluxo de alimentação : 20 ml/min.

3.2.2.4- Efeito da Difusão Externa

O método utilizado para verificação da existência do efeito difusivo externo foi descrito por CORRIGAM (1955) e

CIOLA (1985). Consiste basicamente na construção de curvas de conversão versus fator tempo (W/F_a) para duas massas distintas do catalisador. A existência deste efeito é detectado mediante afastamento das duas curvas.

Os ensaios foram realizados com o catalisador 3.1.1 e FK-2. As condições foram:

Catalisador 3.1.1

- Fator tempo : 1,0-5,0 mg min/ml
- Temperatura de reação : 280°C
- Massa do catalisador : 50 mg-100 mg.

Catalisador FK-2

- Fator tempo : 1,0-5,0 mg min/ml
- Temperatura de reação : 280°C
- Massa do catalisador : 50 mg-100 mg.

3.2.2.5- Efeito da Temperatura de Reação para Cálculo da Energia de Ativação.

O estudo do efeito das temperaturas de reação, objetivando o cálculo da energia de ativação através da equação de Arrhenius, foi realizado nos catalisadores 3.1.1 e FK-2. As condições dos testes foram:

Catalisador 3.1.1

- Massa do catalisador : 100 mg
- Temperatura de reação : 260-320°C
- Fluxo de alimentação : 20 ml/min.

Catalisador FK-2

- Massa do catalisador : 100 mg
- Temperaturas de reação : 250-330°C
- Fluxo de alimentação : 20 ml/min.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados e as discussões relativas aos testes catalíticos da desidrogenação do metanol para formaldeído sobre óxidos mistos a base de ferro e molibdênio.

Foram realizados três métodos de preparação designados de Evaporação do Solvente, Mistura Homogênea e Mistura Mecânica. Observamos o efeito destes três métodos sobre a atividade e seletividade dos catalisadores e através de estudos comparativos escolhemos o método da mistura mecânica por apresentar melhor rendimento.

Foi feito um tratamento térmico nos precursores preparados pelo método da mistura mecânica variando temperatura e tempo de calcinação. A partir deste tratamento surgiram seis catalisadores que através de testes catalíticos foram comparados entre si para que podessemos escolher um que apresentasse melhor performance.

Analisamos a estabilidade, o efeito de difusão externa e o valor da energia de ativação dos catalisadores 3.1.1 e FK-2.

Realizamos também uma comparação em termos de seletividade entre os catalisadores 3.1.1 e FK-2.

4.1 - Efeito do Método de Preparação Sobre a Atividade e Seletividade

Os dados obtidos neste ensaio estão representados em termos percentuais do rendimento, conversão e seletividade em função da temperatura de reação das Figuras 5, 6 e 7, listados nas Tabelas 2, 3 e 4 respectivamente e no cromatogra 01 referente ao catalisador 3.2.1. As condições de operação estão descritos no item 3.2.2.1.

O rendimento do catalisador é definido como o produto entre a conversão e a seletividade.

O objetivo deste ensaio foi escolher o melhor método de preparação, através da comparação dos rendimentos dos catalisadores. A partir desta avaliação fizemos novos estudos.

Na Figura 5 podemos observar que os catalisadores 3.2.1 e 2.2.1 apresentam praticamente o mesmo rendimento até a temperatura de 360°C, a partir desta temperatura o rendimento do catalisador 3.2.1 ultrapassa aos demais.

O aumento do rendimento do catalisador 3.2.1 acima desta temperatura é devido à contribuição da sua atividade, como pode ser visto na Figura 6.

O catalisador 2.2.1 apresenta seletividade alta, como pode ser visto na Figura 7, porém decrescente a partir dos 340°C, comprometendo com isto o seu rendimento.

O catalisador 1.2.1 apresenta rendimento inferior aos demais catalisadores em toda faixa de temperatura de reação.

4.2 - Efeito da Temperatura e Tempo de Calcinação sobre os Precusores Preparados pela Mistura Mecânica.

O objetivo deste estudo é verificar a influência de um tratamento térmico, variação do tempo e temperatura de calcinação, sobre a atividade, seletividade e conseqüentemente o rendimento dos catalisadores preparados pela mistura mecânica.

Este método foi escolhido devido ao fato do catalisador 3.2.1 apresentar melhor rendimento do que os catalisadores 1.2.1 e 2.2.1.

Com a variação dos dois parâmetros, temperatura e tempo de calcinação, geraram seis catalisadores que serão comparados entre si.

Para melhor compreensão do efeito causado pela variação dos dois parâmetros acima citados os resultados e a discussão serão divididos em quatro etapas:

- Primeira Etapa: será avaliada a influência da temperatura de calcinação, mantendo-se constante o tempo de calcinação por uma hora, sobre os precusores da mistura mecânica.

- Segunda Etapa: será avaliada a influência da temperatura de calcinação, mantendo-se constante o tempo de calcinação por seis horas, sobre os precusores da mistura.

- Terceira Etapa: comparação entre os catalisadores, preparado pela mistura mecânica, que apresentaram melhor rendimento nas duas primeiras etapas.

- Quarta Etapa: variação da temperatura de calcinação sobre a atividade dos catalisadores preparados pela mistura

mecânica por um tempo de calcinação de uma hora na temperatura de reação igual a 320°C.

PRIMEIRA ETAPA

Os dados dos ensaios desta primeira etapa estão dispostos nas Tabelas 4, 5, 6, nas Figuras 8, 9 e 10 e no cromatograma 2 que representa os teste catalíticos efetuados no catalisador 3.1.1.

Na Figura 8, observamos que o catalisador 3.1.1 apresenta rendimento superior aos catalisadores 3.2.1 e 3.3.1 em toda faixa de temperatura de reação.

Observamos que já a partir dos 250°C o metanol sobre o catalisador 3.1.1 se decompõe, fato este que não ocorreu com nenhum catalisador preparado em laboratório neste trabalho.

Com relação a conversão e seletividade, ver figuras 9 e 10, observamos que o catalisador 3.1.1 continua obtendo melhores resultados do que os demais submetidos às mesmas condições.

SEGUNDA ETAPA

Os dados dos ensaios desta segunda etapa estão dispostos nas Tabelas 7, 8, 9 e nas Figuras 11, 12 e 13.

Na Figura 11 observamos que os catalisadores 3.1.2, 3.2.2 e 3.3.2 possuem rendimentos praticamente iguais até a temperatura de reação 330°C. Na faixa de temperatura de reação 330-370°C os rendimentos dos catalisadores 3.2.2 e 3.3.2 são superiores ao rendimento do catalisador 3.2.1.

A partir dos 370°C o rendimento do catalisador 3.3.2 decresce, este comportamento não é verificado para os catalisadores 3.2.2 e 3.1.2.

Os fatores que contribuíram para que estes catalisadores apresentassem rendimentos iguais até a temperatura de calcinação 330°C, é devido ao fato dos catalisadores 3.3.2 e 3.2.2 apresentarem alta seletividade, apesar de baixa atividade e do catalisador 3.1.2 apresentar alta atividade apesar de baixa seletividade. Compensando deste modo os valores dos rendimentos entre eles. Isto pode ser verificado através das Figuras 12 e 13.

A partir dos 370°C o rendimento do catalisador 3.3.2 é comprometido devido ao decréscimo acentuado da sua seletividade e a uma baixa atividade.

O catalisador 3.2.2 é considerado, nesta segunda etapa, o que apresentou melhor rendimento por possuir uma alta atividade e não ter apresentado um comportamento instável na sua seletividade.

TERCEIRA ETAPA

Nesta terceira etapa são comparados os dois catalisadores que apresentaram melhores rendimentos nas etapas acima citadas. São eles: catalisadores 3.1.1 e 3.2.2.

Da Figura 14, verificamos que o catalisador 3.1.1 apresenta melhor rendimento do que o catalisador 3.2.2 em toda faixa de temperatura de reação.

É importante também observar que a decomposição do metanol sobre o catalisador 3.1.1 começa já a partir da temperatura de reação de 250°C.

QUARTA ETAPA

Os dados desta quarta etapa estão dispostos nas Tabelas 10 e 11 e nas Figuras 9 e 15.

Sendo o método da mistura mecânica o que apresentou melhor desempenho, verificamos o efeito da temperatura de calcinação sobre os catalisadores preparados por este método mantendo o tempo de calcinação constante.

Foi escolhido a série de catalisadores calcinados por um tempo de uma hora, por estar entre eles o catalisador que apresentou, em termos de rendimento, uma melhor performance.

Na Figura 15, observamos o decréscimo da atividade dos catalisadores quando aumentamos a temperatura de calcinação.

Este decréscimo de atividade, pode estar relacionado entre outros fatores, com a diminuição da área superficial.

Através da Tabela 11 que trata da área superficial de alguns catalisadores, podemos observar que o catalisador 3.1.1 apresenta uma área superficial ($4,34 \text{ m}^2/\text{g}$) superior ao catalisador 3.3.1 ($0,65 \text{ m}^2/\text{g}$).

Ao observarmos a Figura 9 concluí-se que a atividade do catalisador 3.2.1 é intermediária ao dos catalisadores 3.1.1 e 3.3.1 o que nos leva a concluir ter este catalisador área específica também intermediária.

Este efeito também foi observado por PERNICINE et alli (1969).

Segundo LE PAGE (1978) a causa desta perda de superfície está diretamente relacionada à recristalização que ocorre com o molibdato de ferro III a altas temperaturas.

4.3 - Efeito do Tempo de Uso Sobre a Atividade dos Catalisadores FK-2 e 3.1.1.

Os dados estão nas Tabelas 12 e 13, nas Figuras 16 e 17 nos cromatogramas 3 e 4 que representam os testes catalíticos da estabilidade para os catalisadores 3.1.1 e FK-2 respectivamente. Os dados destes ensaios estão descritos no item 3.2.2.3.

Durante um tempo de cinco horas, os catalisadores 3.1.1 e FK-2 foram submetidos à reação de desidrogenação do metanol.

Na Figura 16 observamos que no catalisador FK-2 há um decréscimo da conversão de 93% para 77% nas primeiras duas horas e meia permanecendo neste valor até o final do teste catalítico.

No catalisador 3.1.1 observamos o decréscimo da conversão de 43% para 37% permanecendo constante neste valor até as 5h de teste catalítico. (Figura 17).

4.4 - Comparação Entre o Catalisador FK-2 e o Catalisador 3.1.1 em Relação à Seletividade.

Ao estudarmos o efeito da estabilidade, na temperatura de reação de 330°C por um tempo de uso de 5h, para os catalisadores 3.1.1 e FK-2 percebemos que a seletividade do primeiro era maior durante todo o teste catalítico, conforme pode ser verificado na Figura 18.

Surgiu então a necessidade de verificarmos se este comportamento permanecia quando observássemos o efeito da temperatura de reação.

Da Figura 19 observamos que na faixa de temperatura de 250-290°C as seletividades dos catalisadores 3.1.1 e FK-2 não diferem apreciavelmente, mas a partir desta faixa de temperatura a seletividade do catalisador 3.1.1 é superior ao catalisador FK-2.

No entanto o rendimento do catalisador FK-2 é bem maior por apresentar atividade superior ao catalisador 3.1.1, como pode ser visto na Figura 20.

4.5 - Efeito da Difusão Externa

Foi avaliado o efeito da difusão externa sobre os catalisadores 3.1.1 e FK-2. As condições estão descritas no item 3.2.2.4. Os dados estão nas Tabelas 15 e 16 e nas Figuras 21 e 22. Os cromatogramas 5 e 6 representam o estudo deste efeito para o catalisador 3.1.1.

Com o estudo do efeito de difusão externa podemos verificar a região onde a etapa limitante é a reação química na superfície.

Segundo o método utilizado, podemos observar pela Figura 21, relacionada ao catalisador 3.1.1, que para um fator tempo (W/F_a) abaixo de 2,5 mg min ml⁻¹ o efeito da difusão externa não foi observado.

Para o catalisador FK-2, ver a Figura 22, o efeito da difusão externa não existe para um fator tempo abaixo de 2 mg min ml⁻¹.

Podemos concluir que nas regiões acima mencionadas a etapa limitante é a reação química.

4.6 - Energia de Ativação

O cálculo da energia de ativação aparente foi feito através da equação de Arrhenius.

Nas Tabelas 15 e 16, estão os dados utilizados para o cálculo da E_a para os catalisadores 3.1.1 e FK-2 respectivamente. O cromatograma 7 representa o efeito da temperatura de reação para o catalisador FK-2.

Na Figura 23, encontramos dois valores de E_a iguais e 4 Kcal/mol para baixas temperaturas (250-270°C) e 24 Kcal/mol para altas temperaturas (270-320°C).

Para o catalisador FK-2, o valor da E_a foi calculado através do gráfico representado na Figura 24, apresentando o valor de 23 Kcal/mol.

CHUNG et alli (1988) estudando a reação de oxidação do metanol sobre óxido e mistura de óxidos para a obtenção do formaldeído encontrou dois valores de energia de ativação 8,2 Kcal/mol e 20,2 Kcal/mol para baixa temperatura (180-230°C) e altas temperaturas (>230°C) respectivamente.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

Neste trabalho a partir dos resultados obtidos através dos testes catalíticos com os catalisadores preparados em laboratório e com o catalisador industrial, podemos concluir:

Quanto ao rendimento:

- O método de preparação da Mistura Mecânica apresentou melhor performance do que os métodos da Evaporação dos Solventes e Mistura Heterogênea.

- O catalisador 3.1.1 apresentou neste trabalho, maior rendimento entre todos os catalisadores preparados em laboratório.

Quanto a atividade:

- A atividade dos catalisadores, preparados pela mistura mecânica submetidos a um tempo de calcinação de 1h, decai com o aumento da temperatura de calcinação.

- A atividade do catalisador industrial FK-2 é superior ao catalisador 3.1.1.

Quanto a seletividade:

- O catalisador 3.1.1 apresentou seletividade superior ao catalisador FK-2, quando submetido a 5h de uso contínuo, na temperatura de reação à 330°C.

- Na faixa de temperatura de 250-290°C, a seletividade do catalisador FK-2 é um pouco superior ao catalisador 3.1.1. Nas temperaturas acima de 290°C há um decréscimo da seletividade do catalisador industrial e um aumento considerável para o 3.1.1.

Quanto ao efeito difusivo externo:

- Para o catalisador FK-2 o efeito difusivo externo não existe para um fator tempo abaixo de 2 mg min ml⁻¹.

- Para o catalisador 3.1.1 o efeito difusivo externo não existe para um fator tempo abaixo de 2,5 mg min ml⁻¹.

Quanto a energia de ativação:

- Para o catalisador 3.1.1 foram encontrados dois valores de E_a iguais a 4 Kcal/mol e 24 Kcal/mol para baixas temperaturas (250-270°C) e altas temperaturas (270-320°C), respectivamente.

- O valor da energia de ativação para o catalisador industrial FK-2 (TOPSOE) foi igual a 23 Kcal/mol.

5.2 - Sugestões

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho, sugerimos:

- Estudar a influência dos promotores, por exemplo como no precursor preparado pelo método da mistura mecânica objetivando um aumento da atividade.

- Confirmar o valor da energia de ativação aparente para o catalisador 3.1.1 na faixa de temperatura de reação baixa usando um maior número de dados.

- Estudo cinético objetivando encontrar o modelo cinético e o mecanismo para a reação de oxidação do metanol em formaldeído, utilizando o catalisador preparado pela mistura mecânica.

- Fazer caracterização, nos catalisadores, tais como: Absorção atômica, Raio X e Infravermelho.

T A B E L A S

TABELA 1 - Lista de equipamentos e acessórios do sistema experimental.

- 01 - Cilindro de gás H₂.
- 02 - Cilindro de gás N₂.
- 03 - Válvula de abertura.
- 04 - Sistema de controle de temperatura.
- 05 - Reator.
- 06 - Variador de voltagem.
- 07 - Sistema de alimentação do reagente.
- 08 - Compressor.
- 09 - Forno elétrico.
- 10 - Termopares do tipo K.
- 11 - Resistência elétrica.
- 12 - Válvula de amostragem.
- 13 - Recipiente para coleta de efluentes.
- 14 - Bolhômetro.
- 15 - Cromatógrafo a gás.
- 16 - Registrador.

Tabela 2 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 1.2.1.

	TR (°C)	220	318	330	350	360	370	390	400
	AMe (mm ²)	448	381	387	375	375	360	339	330
METANOL	MNR (μmoles)	6,72	5,72	5,81	5,62	5,58	5,40	5,00	4,95
	MMe (μmoles)	0	1,01	0,92	1,09	1,14	1,32	1,63	1,80
	X (%)	0	15,00	13,60	16,30	16,90	19,60	24,00	26,00
	AFo (mm ²)	15	6	7,5	10	12,5	22,5	42,5	55
	MFo (μmoles)	0,15	0,06	0,08	0,10	0,13	0,23	0,44	0,57
FORMALDEÍDO	F (%)	0	0,90	1,20	1,50	1,90	3,40	6,50	8,40
	S (%)	0	6,10	8,40	9,40	11,20	17,40	26,70	31,90
	R (%)	0	0,90	1,20	1,53	1,90	3,40	6,40	8,30

Obs.: TAB = 25° C

$$PM = 1,5 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

$$PF = 1,03 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

Tabela 3 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 2.2.1.

	TR (°C)	220	323	345	355	365	375	385
	AMe (mm ²)	376	345	339	330	306	300	270
METANOL	MNR (μmoles)	11,30	10,35	10,20	9,90	9,20	9,00	8,10
	MMe (μmoles)	3,00	0,93	1,11	1,4	2,11	2,8	3,18
	X (%)	0	8,20	9,80	12,20	18,60	20,20	28,20
	AFo (mm ²)	12	15	27	33	44	48	54
	MFo (μmoles)	0,16	0,19	0,35	0,43	0,57	0,62	0,70
FORMALDEÍDO	F (%)	0	1,70	3,10	3,80	5,04	5,48	6,20
	S (%)	0	21,00	31,60	31,0	27,00	22,30	22,00
	R (%)	0	1,70	3,10	3,80	5,04	4,50	6,20

Obs.: TAB = 25 °C PM = $3 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$ PF = $1,3 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$

Tabela 4 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.2.1.

	TR (°C)	220	323	340	360	368	380	390
	AMe (mm ²)	402,5	351	327	297	291	273	249
METANOL	MNR (μmoles)	6,84	5,97	5,56	5,05	4,95	4,64	4,23
	MMe (μmoles)	0	0,87	1,28	1,79	1,89	2,20	2,61
	X (%)	0	12,70	18,70	26,00	27,70	32,00	38,00
	AFo (mm ²)	14	10	16	26	32	44	50
	MFo (μmoles)	0,15	0,12	0,18	0,29	0,37	0,47	0,53
FORMALDEÍDO	F (%)	0	1,70	2,60	4,30	5,4	6,80	7,75
	S (%)	0	13,80	14,00	16,70	19,00	21,40	20,30
	R (%)	0	1,70	2,60	4,30	5,40	6,80	7,70

Obs.: TAB = 23° C PM = $1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$ PF = $1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$

Tabela 5 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.1.1.

	TR (°C)	220	260	270	280	290	300	310	320
	AMe (mm ²)	378	324	318	312	309	306	276	267
METANOL	MNR (μmoles)	6,43	5,51	5,41	5,30	5,25	5,20	4,69	4,54
	MMe (μmoles)	0	0,92	1,02	1,12	1,17	1,22	1,73	1,89
	X (%)	0	14,3	16,00	17,50	18,00	19,00	27,00	24,00
	AFo (mm ²)	16	20	17	23	35	47	74	104
	MFo (μmoles)	0,17	0,22	0,18	0,25	0,37	0,5	0,79	1,11
FORMALDEÍDO	F (%)	0	3,30	2,80	3,80	5,80	7,80	12,00	17,00
	S (%)	0	23,00	18,00	22,00	32,00	41,5	45,00	59,00
	R (%)	0	3,30	2,80	3,85	5,80	7,9	12,20	17,00

Obs.: TAB = 23 °C PM = $1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$ PF = $1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$

Tabela 6 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.3.1.

	TR (°C)	220	300	320	360	370	380	390
	AMe (mm ²)	324	309	301	273	248	237	243
	MNR (μmoles)	5,51	5,25	5,12	4,64	4,10	4,03	4,13
	MMe (μmoles)	0	0,25	0,39	0,87	1,33	1,48	1,38
	X(%)	0	4,50	7,00	15,70	24,00	26,80	25,00
	AFo (mm ²)	15	6	12	22,5	22,5	37,5	40
	MFO (μmoles)	0,16	0,06	0,13	0,24	0,24	0,4	0,43
	F (%)	0	1,16	2,33	4,40	4,40	7,30	7,80
	S (%)	0	26,00	32,90	28,00	28,00	27,00	31,00
	R (%)	0	1,10	2,30	4,40	5,70	7,20	7,70

Obs.: TAB = 23°C PM = $1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$ PF = $1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$

Tabela 7 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.1.2.

	TR (°C)	220	300	320	330	350	380	400
	AMe (mm ²)	445	402	399	384	399	354	291
	MNR (μmoles)	7,6	6,83	6,78	6,53	6,78	6,02	4,95
	MMe (μmoles)	0	0,90	0,95	1,21	0,95	1,72	2,79
	X (%)	6	11,60	12,30	15,60	12,30	22,20	36,00
	AFo (mm ²)	12	6	15	18	36	45,5	58
	MFo (μmoles)	0,13	0,06	0,16	0,19	0,38	0,49	0,62
	F (%)	0	0,80	2,00	2,50	4,97	6,30	8,00
	S (%)	0	7,00	16,80	15,9	40,40	28,00	22,20
	R (%)	0	0,80	2,00	2,50	4,90	6,20	7,80

Obs.: TAB = 23°C

$$PM = 1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

$$PF = 1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

Tabela 8 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.2.2.

	TR (°C)	220	310	340	350	370	380	395
	AMe (mm ²)	464	409	360	354	333	315	294
	MNR (μmoles)	7,9	6,96	6,12	6,02	5,66	5,35	4,99
	MMe (μmoles)	0	0,92	1,76	1,86	2,22	2,53	2,89
	X (%)	0	11,60	22,00	23,60	28,00	32,00	36,60
	AFo (mm ²)	12	9	23	33	45	63	68
	MFo (μmoles)	0,13	0,1	0,26	0,38	0,51	0,72	0,78
	F (%)	0	1,30	3,20	4,80	3,40	9,10	9,90
	S (%)	0	11,00	15,00	20,40	23,00	28,00	27,00
	R (%)	0	1,30	3,30	4,80	6,44	8,96	9,70

Obs.: TAB = 25 °C PM = $1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$ PF = $1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$

Tabela 9 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador 3.3.2.

	TR (°C)	220	300	320	350	370	378	392	400
	AMe (mm ²)	455	402	399	399	371	354	297	291
	MNR (μmoles)	7,74	6,83	6,78	6,78	6,31	6,02	5,05	4,94
	MMe (μmoles)	0	0,90	0,95	0,95	1,43	1,72	2,68	2,79
	X (%)	0	11,6	12,30	12,30	18,50	22,30	34,70	36,00
			0						
	AFo (mm ²)	12	6	15	36	51	45,5	38	39
	MFo (μmoles)	0,13	0,07	0,17	0,42	0,59	0,53	0,44	0,42
	F (%)	0	0,90	2,20	5,44	7,70	6,90	5,76	8,80
	S (%)	0	7,80	18,00	44,00	42,00	31,00	16,6	15,00
	R (%)	0	0,90	2,20	5,40	7,70	6,90	5,70	5,40

Obs.: TAB = 23 °C PM = $1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$ PF = $1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$

Tabela 10 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade dos catalisadores 3.1.1, 3.2.1 e 3.3.1 na temperatura de reação a 320°C.

CATALISADOR	3.1.1	3.2.1	3.3.1
TC (°C)	400	450	550
X(%)	24	12,7	4,5

Tabela 11 - Área específica dos catalisadores 3.1.1, 3.3.1, 3.3.2 e FK-2 (TOPSOE).

CATALISADOR	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)
3.1.1	4,34
3.3.1	0,65
3.3.2	1,05
FK-2 (TOPSOE)	26

Tabela 12 - Efeito do tempo de uso do catalisador industrial FK-2, na temperatura de reação 330°C.

t (min)	0	15	30	150	165	180	235	250	275
X (%)	93	87	82	71	75	72	72	71	72
S (%)	22	22,5	24	27	26	26	27	27	26

Tabela 13 - Efeito do tempo de uso do catalisador 3.1.1 na temperatura de reação 330°C.

t (min)	0	15	30	90	150	180	210	240
X (%)	43	43	42	37	37	34	37	37
S (%)	32	33	34	41	42	41	41	42

Tabela 14 - Efeito da temperatura de reação sobre a atividade, seletividade e rendimento para o catalisador FK-2.

	TR (°C)	220	250	270	280	300	310	320	330
	AMe (mm ²)	353	329	318	304	216	174	168	76
	MNR (μmoles)	6	5,59	5,41	5,17	3,67	2,96	2,72	1,29
	MMe (μmoles)	0	0,49	0,58	0,83	2,33	3,04	3,28	4,72
	X (%)	0	6,80	9,70	14,00	39,00	51,00	55,00	78,00
	AFo (mm ²)	16	8	11,5	24	80	110	134	143
	MFo (μmoles)	0,17	0,09	0,18	0,25	0,86	1,17	1,43	1,53
	F (%)	0	1,43	3,00	4,20	14,20	19,50	24,00	25,5
	S (%)	0	21,0	30,0	30,00	37,00	38,00	44,00	32,00
			0	0					
	R (%)	0	1,40	2,90	7,20	14,40	19,40	24,00	25,00

Obs.: TAB = 25°C

$$PM = 1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

$$PF = 1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

Tabela 15 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador 3.1.1.

P = 10 mg		P = 200 mg	
W/Pa (mg/ml)	X (%)	W/Pa (mg/ml)	X (%)
1,7	17,5	1,7	18
2,0	18,3	2,5	26
2,5	25,4	3,4	31
5,0	47	4,0	32
		5,0	35

Obs.: TAB = 25°C

$$PM = 1,7 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

$$PF = 1,07 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

Tabela 16 - Verificação da difusão externa do reagente sobre o catalisador FK-2.

Reação A		Reação B	
W/P ₀ (mg/g)	X (%)	W/P ₀ (mg/g)	X (%)
1,0	10	1,25	13
1,25	13,5	1,70	14,5
1,70	15	2,00	16
2,00	16	2,50	20
2,50	21	5,00	25
5,00	33,4	-	-

Obs.: TAB = 25 °C

$$PM = 1,5 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

$$PF = 1,03 \times 10^{-2} \frac{\mu \text{ moles}}{\text{mm}^2}$$

Tabela 17 - Velocidade de desidrogenação do metanol em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o catalisador 3.1.1.

T (K)	$\ln k$	$\ln P$	$\ln k/P$
533	1,88	0,033	-3,41 *
543	1,84	0,028	-3,57 *
553	1,81	0,038	-3,27
563	1,78	0,058	-2,85
573	1,74	0,078	-2,55
583	1,71	0,120	-2,12
593	1,69	0,17	-1,77

Obs.: O valor da energia de ativação para baixas temperaturas foi calculado apenas com dois valores, destacados na tabela com asteriscos.

Tabela 18 - Velocidade de desidrogenação do metanol em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o catalisador FK-2.

$T(^{\circ}C)$	$\ln \frac{r}{T^2}$	r	$\ln r$
523	1,91	0,0143	-4,25
543	1,84	0,03	-3,51
553	1,81	0,042	-3,22
573	1,74	0,142	-1,95
583	1,71	0,195	-1,63
593	1,69	0,24	-1,43
603	1,66	0,255	-1,377

F I G U R A S

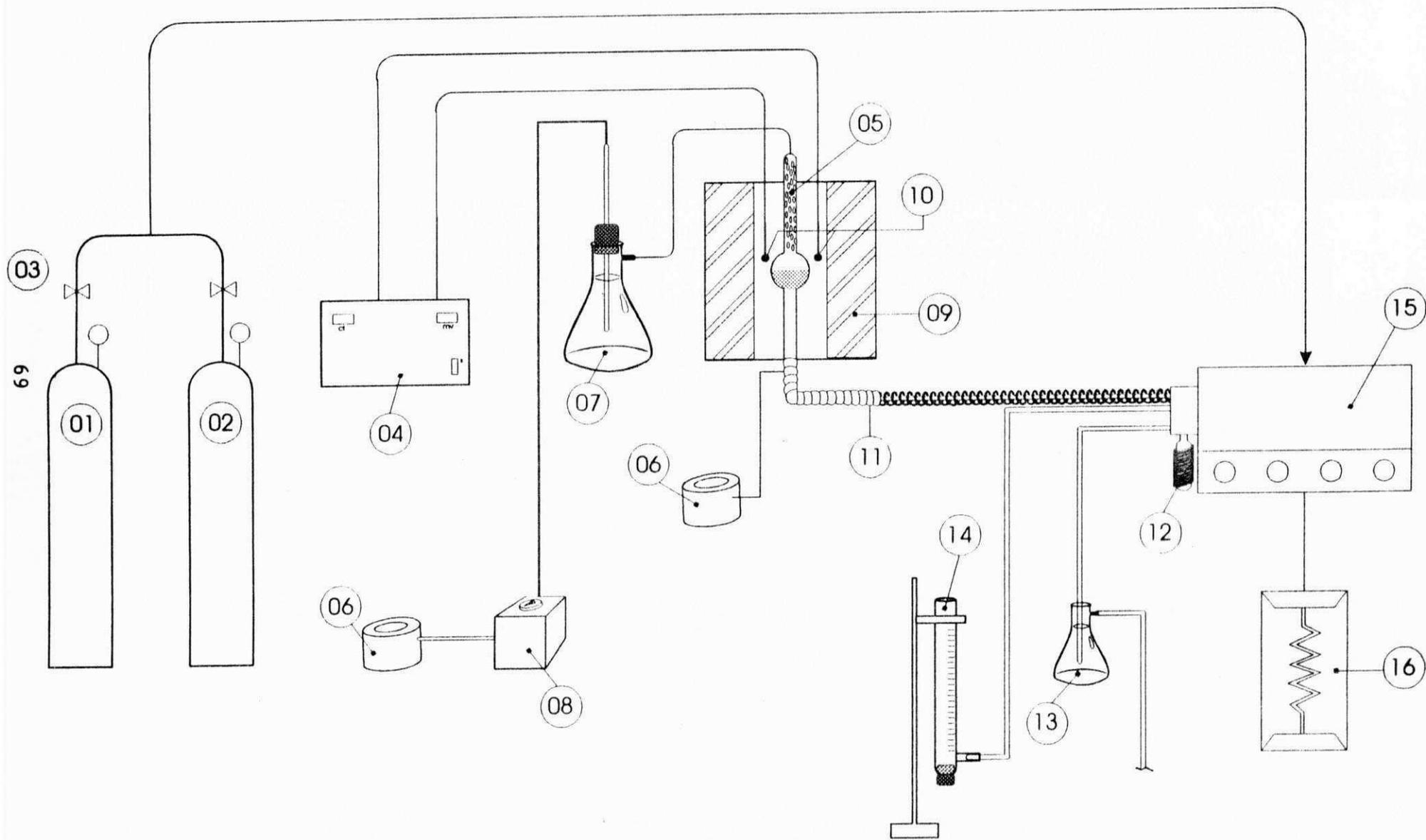


Figura 01 - Sistema Experimental

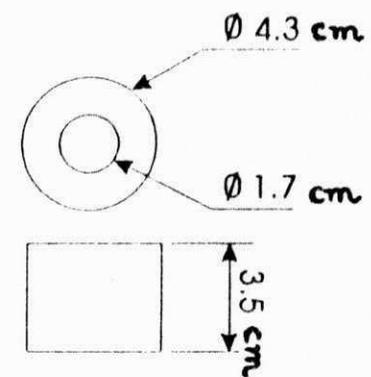
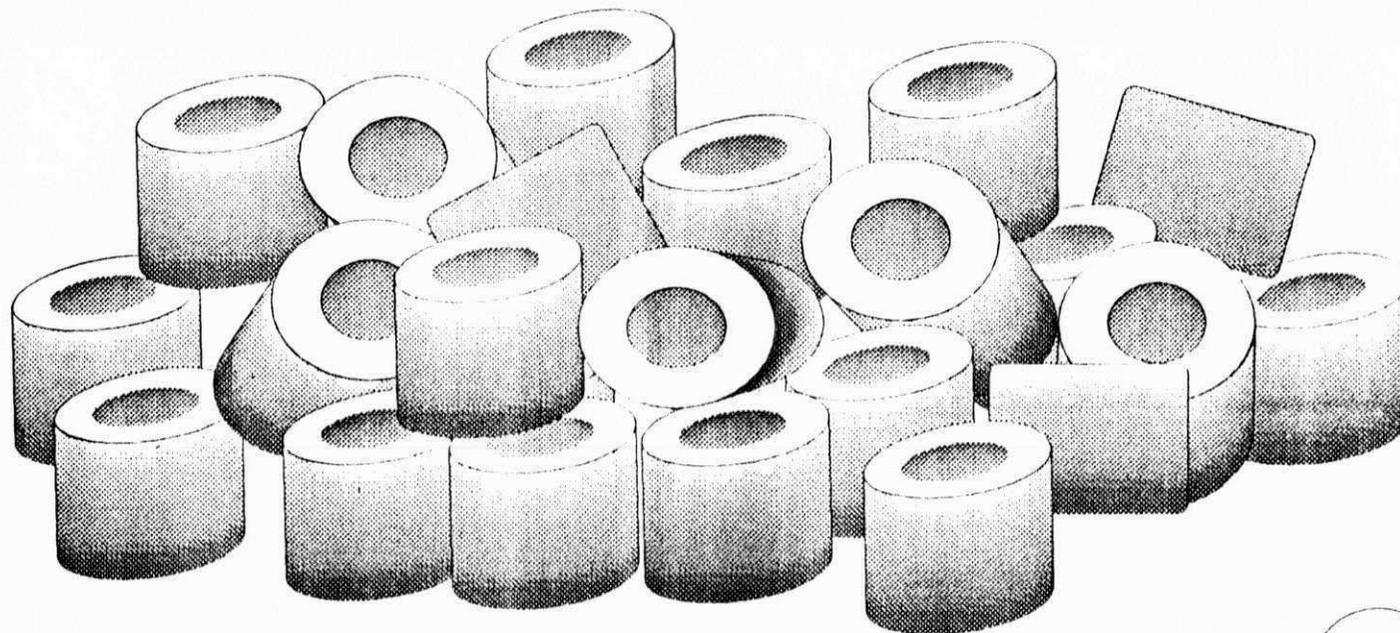


Figura 02 - Catalisador Industrial FK-2 (TOPSOE)

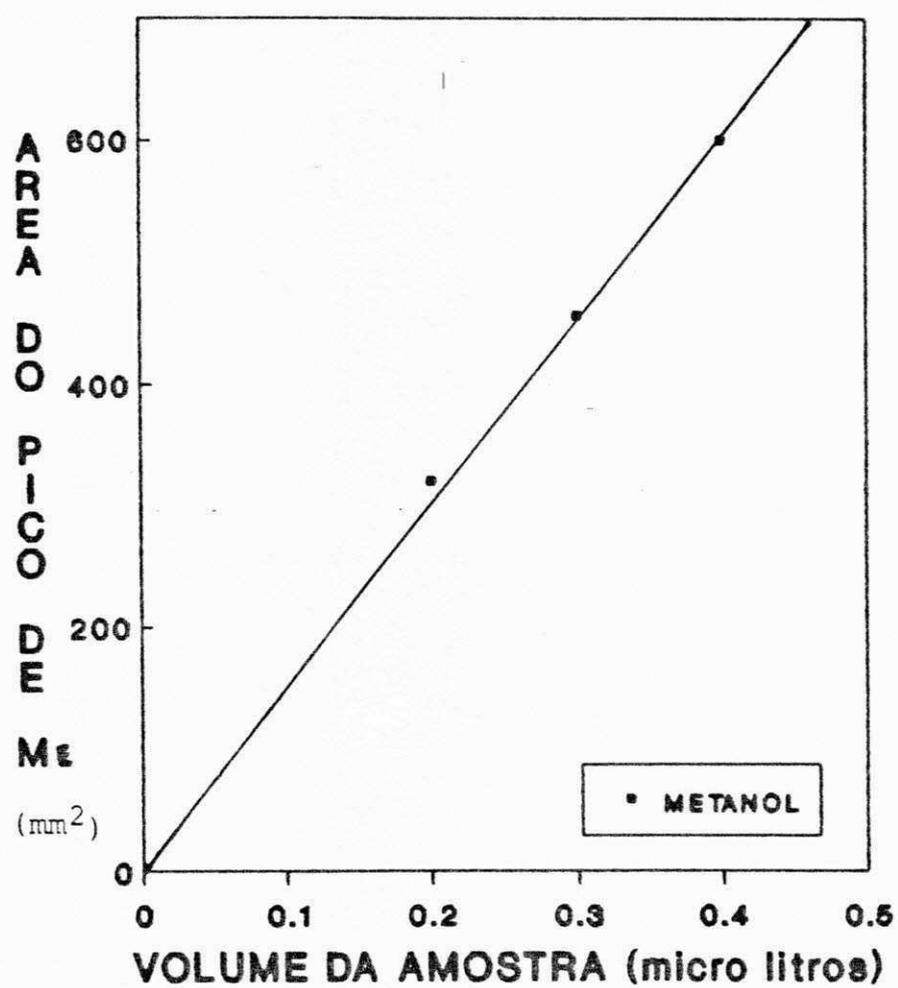


Figura 03 - Curva de padronização do metanol.

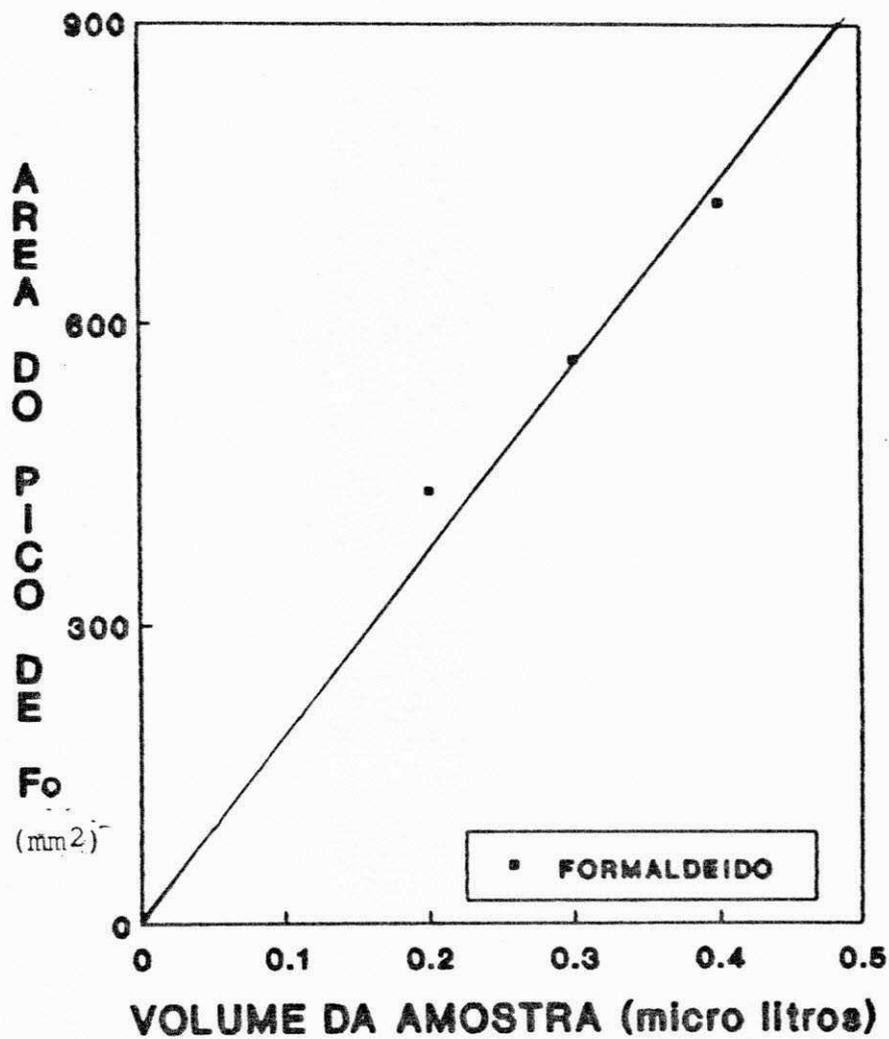


Figura 04 - Curva de padronização do formaldeído.

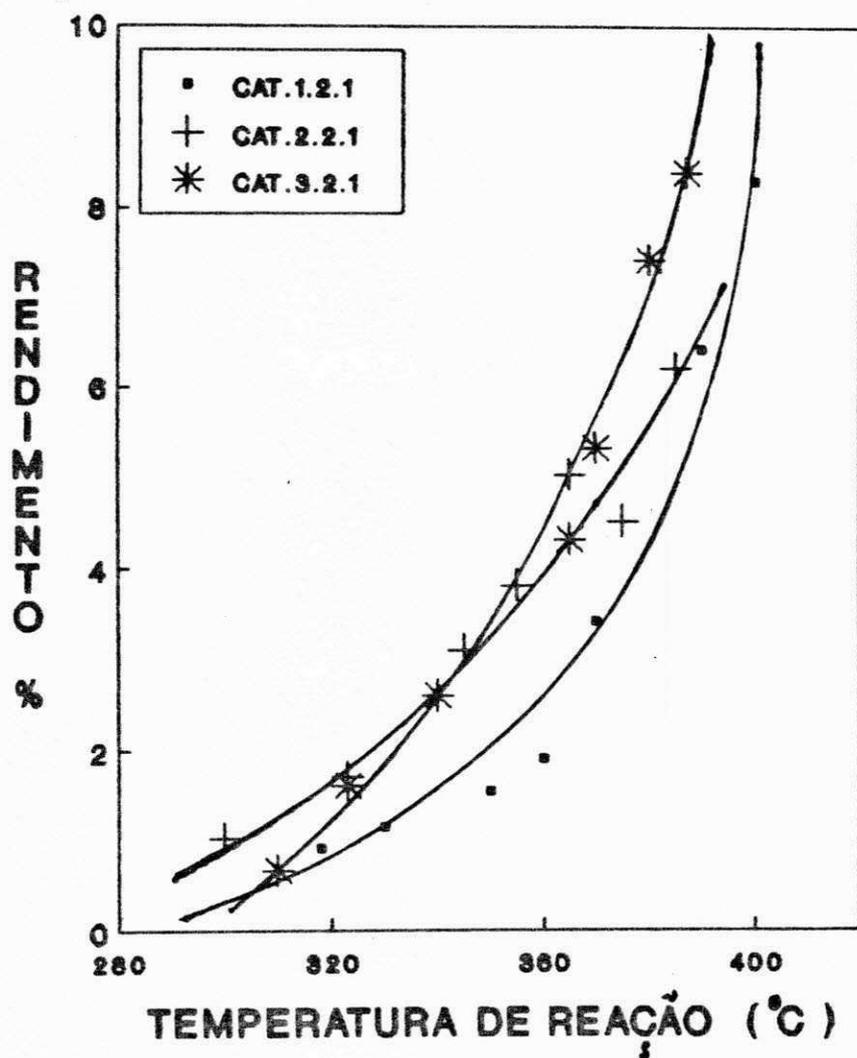


Figura 05 - Comparação entre os métodos de preparação dos catalisadores em termos de rendimento.

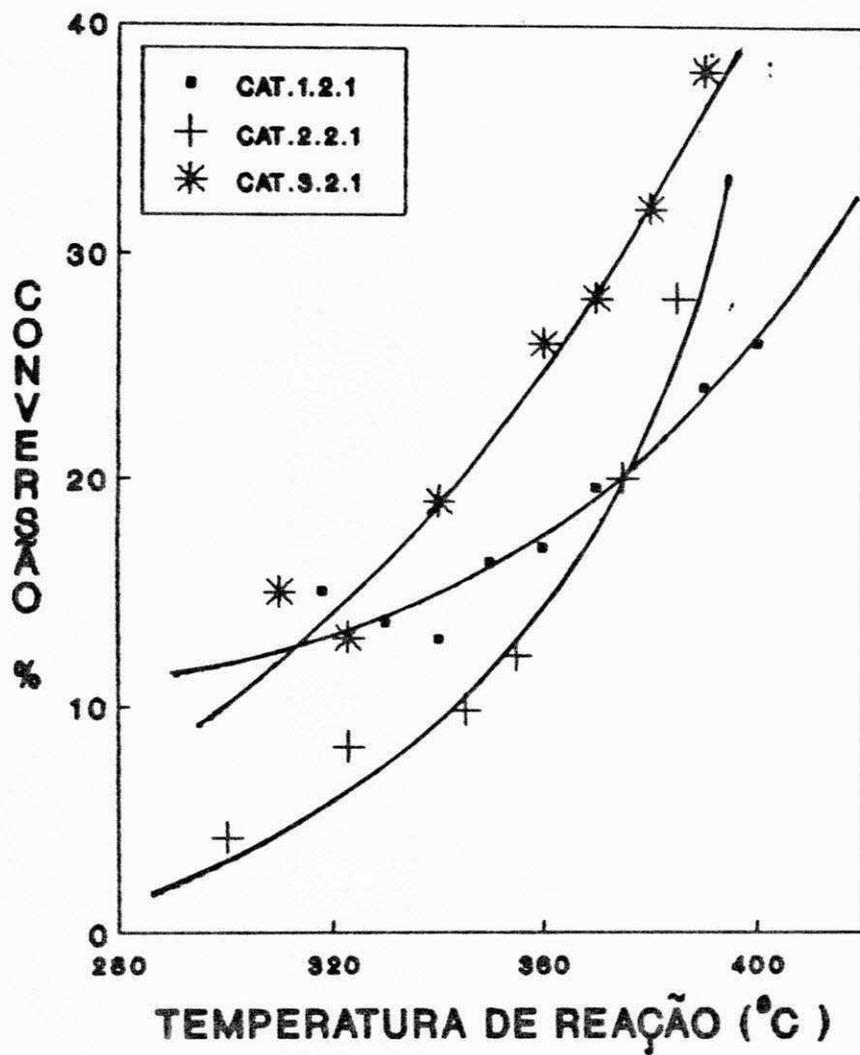


Figura 06 - Comparação entre os métodos de preparação dos catalisadores em termos de conversão.

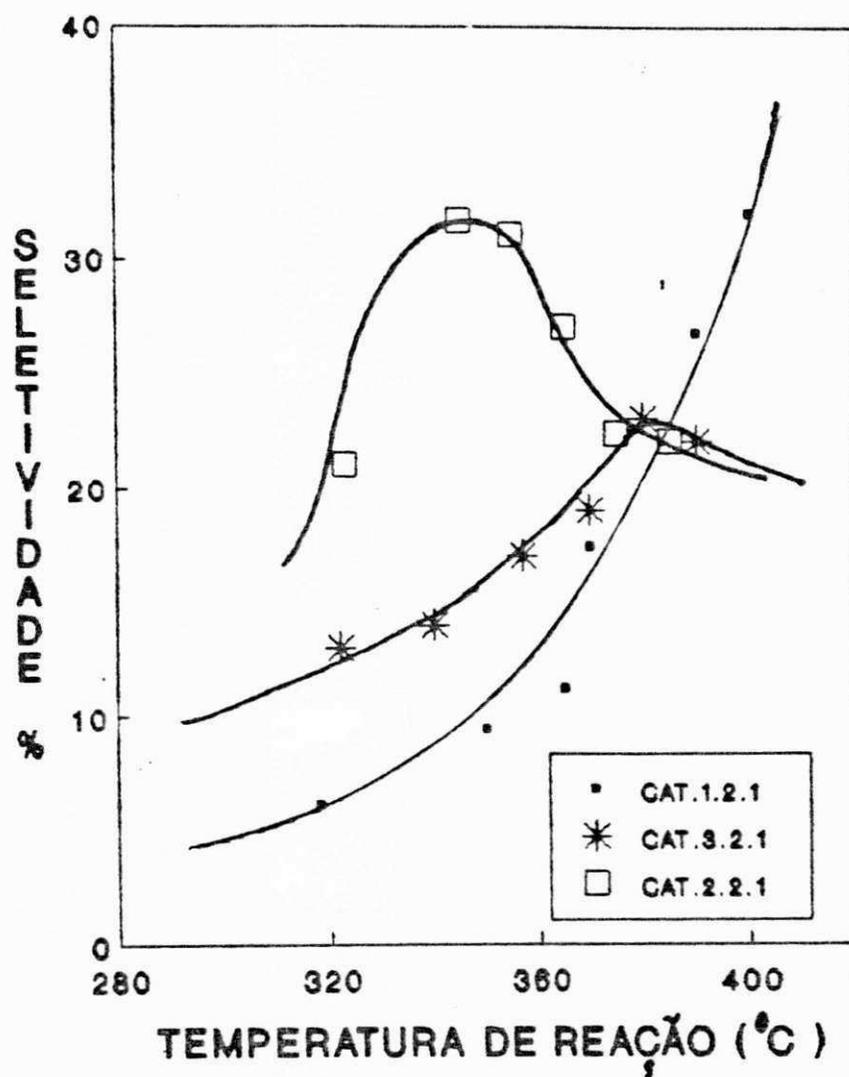


Figura 07 - Comparação entre os métodos de preparação em termos de seletividade.

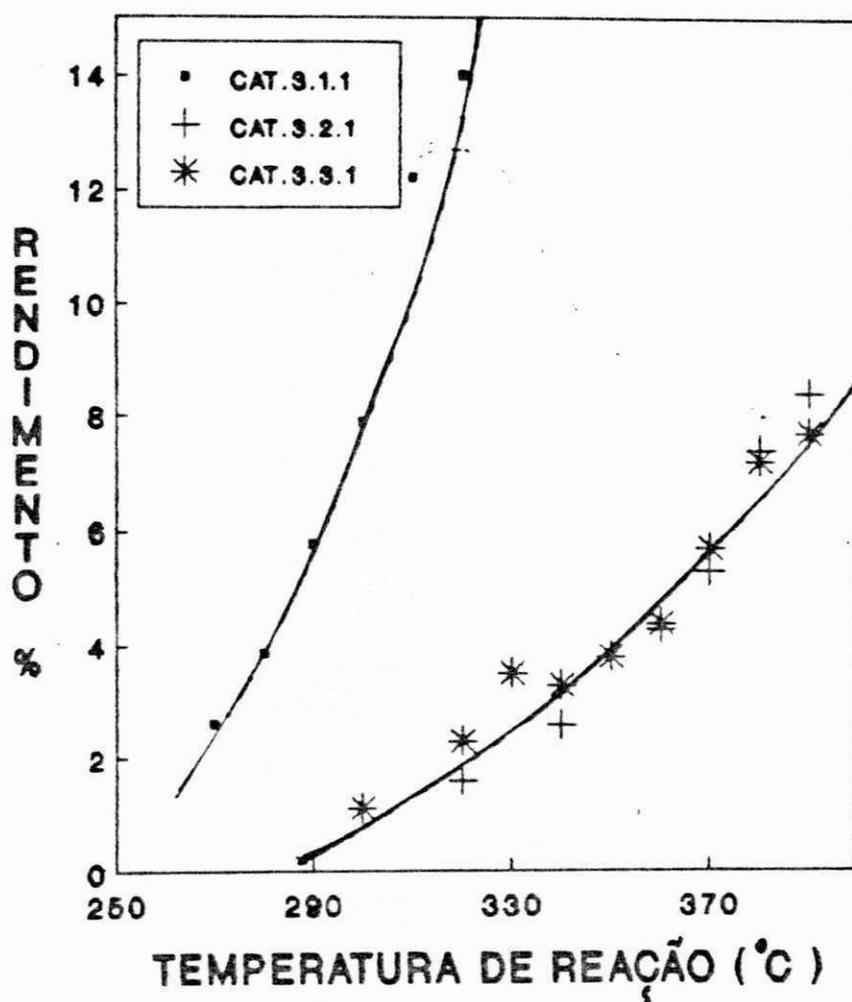


Figura 08 - Comparação em termos de rendimento sobre os catalisadores preparados pelo método da MM nas TC 400, 450, 550°C e tc igual a 1h.

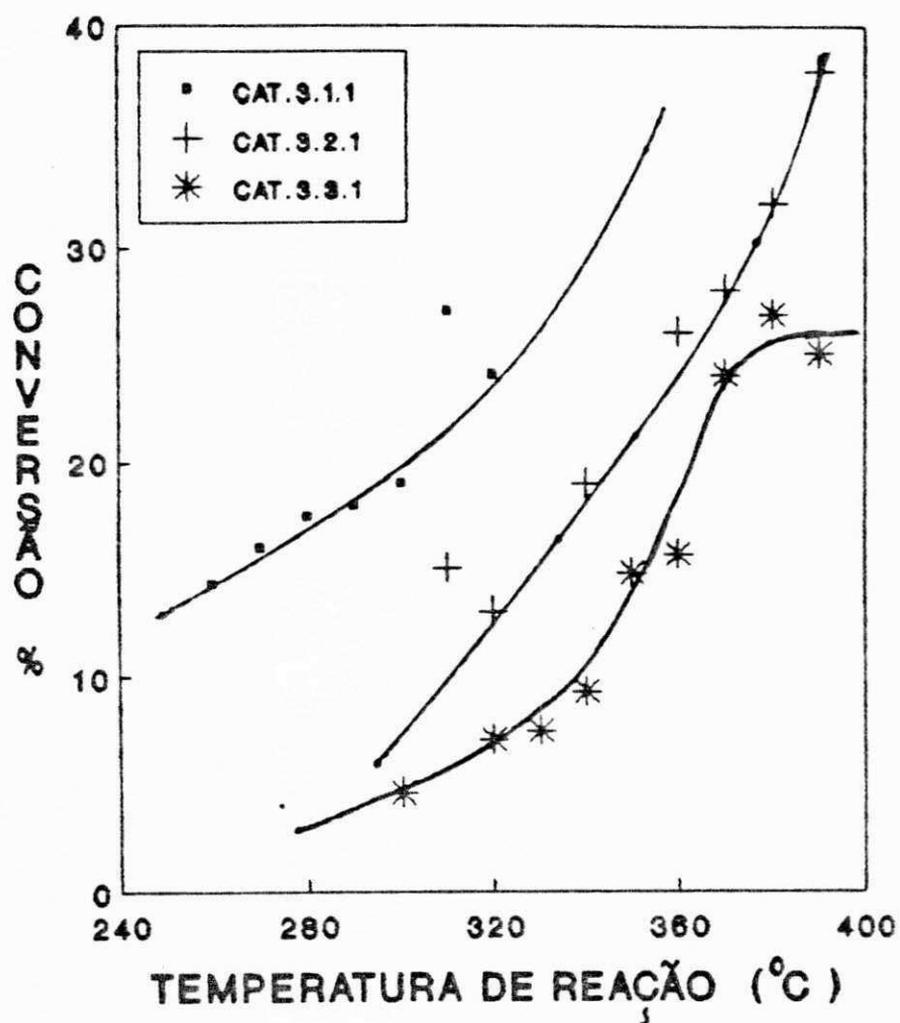


Figura 09 - Comparação em termos de conversão sobre os catalisadores preparados pelo método da MM nas TC 400, 450, 550°C e tc lh.

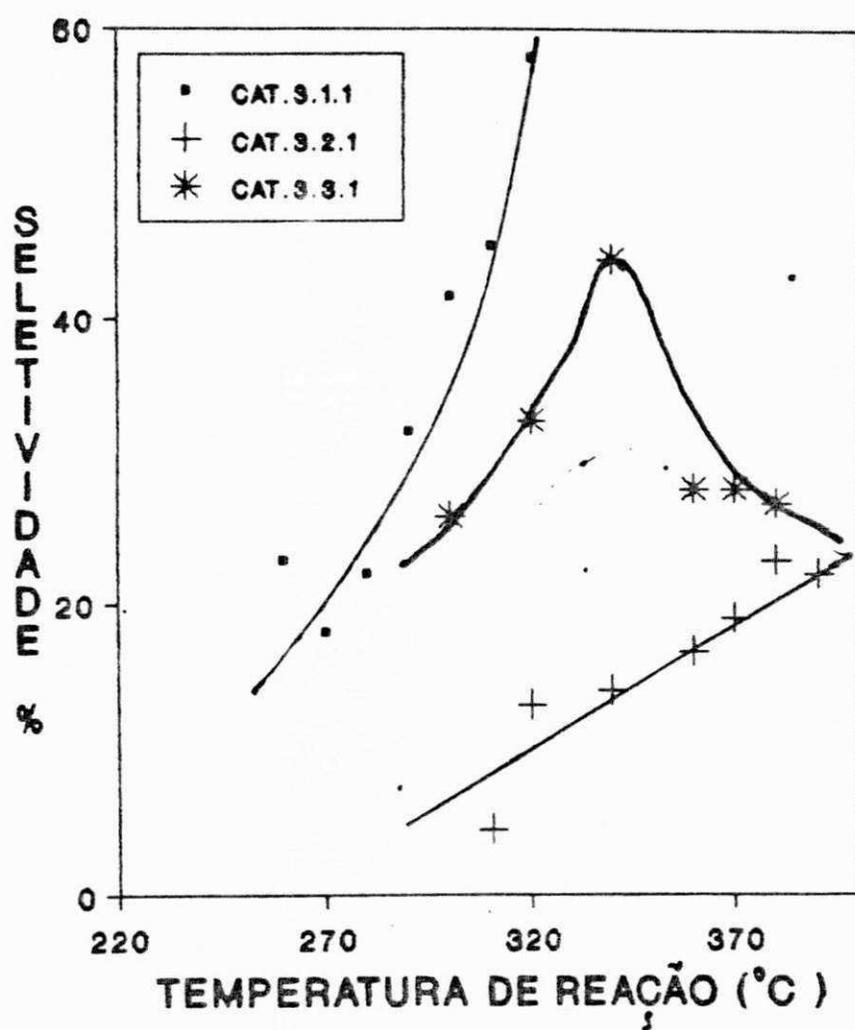


Figura 10 - Comparação em termos de seletividade sobre os catalisadores preparados pelo método MM nas TC 400, 450, 550°C e tc igual a 1h.

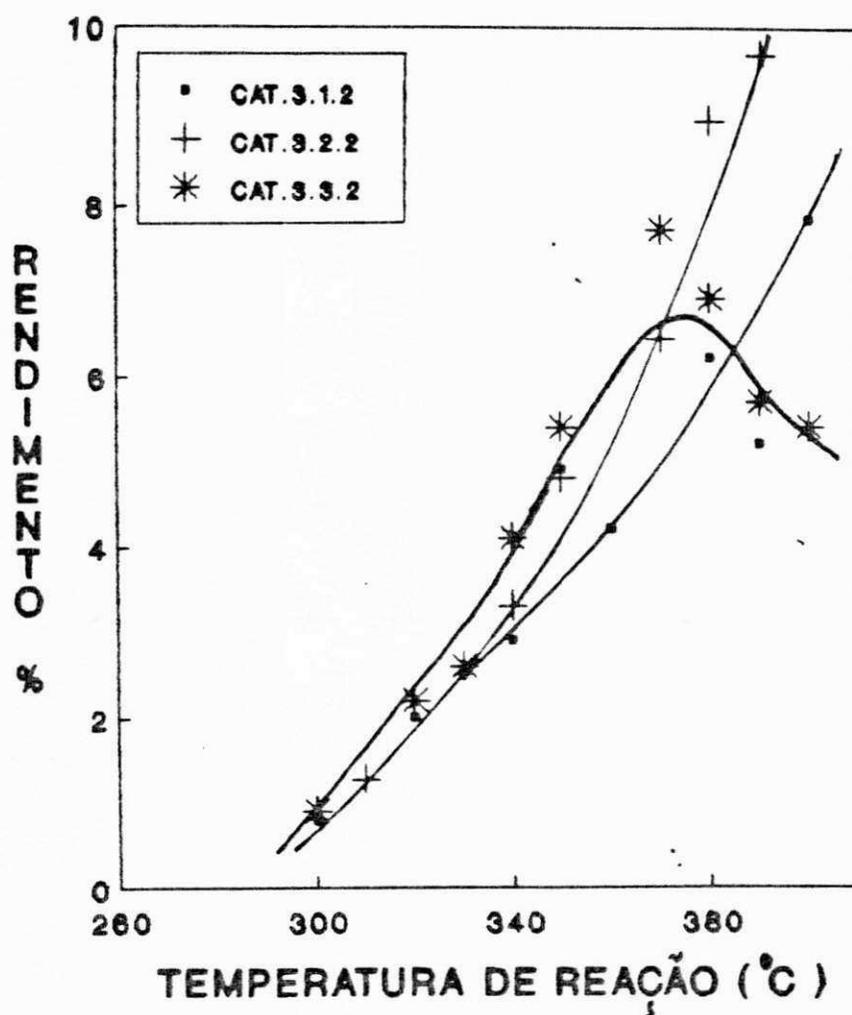


Figura 11 - Comparação em termos de rendimento sobre os catalisadores preparado pelo método MM nas TC 400, 450, 550°C e tc igual a 6h.

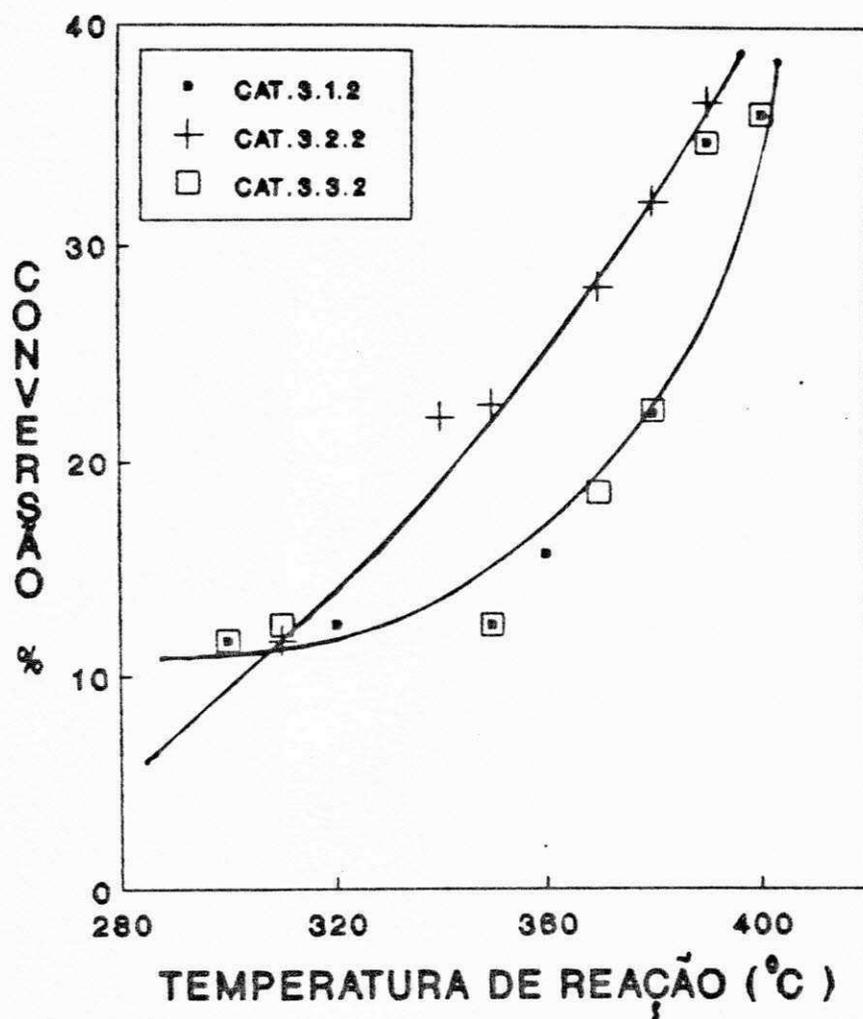


Figura 12 - Comparação em termos de conversão sobre os catalisadores preparado pelo método da MM nas TC 400, 450, 550°C e tc igual a 6h.

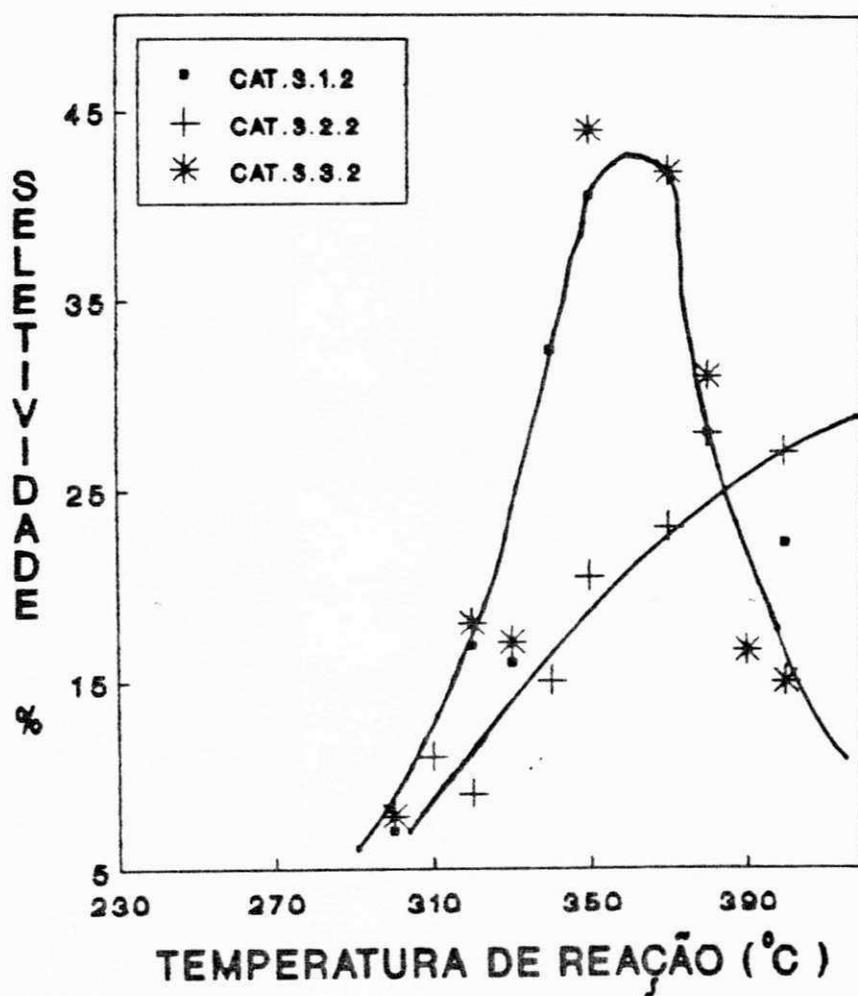


Figura 13 - Comparação em termos de seletividade sobre os catalisadores preparado pelo método da MM nas TC a 400, 450, 550°C por tc igual a 6h.

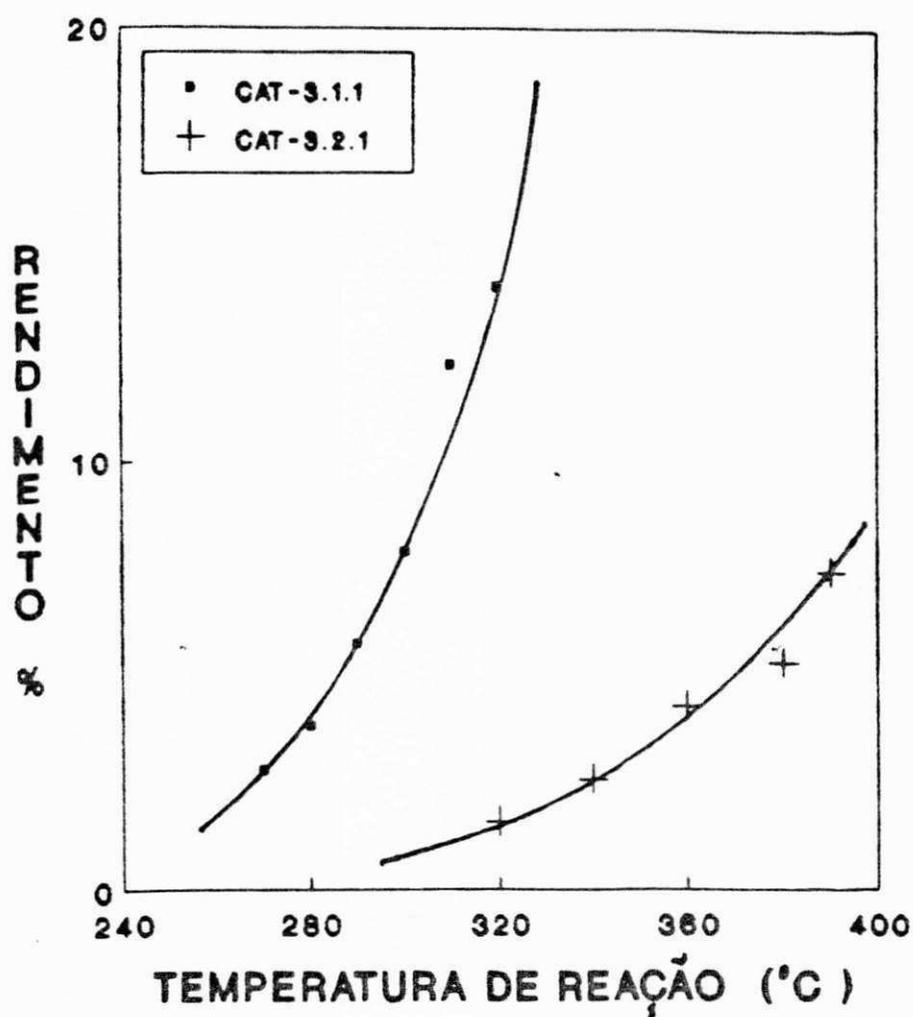


Figura 14 - Comparação entre os rendimentos dos catalisadores 3.1.1 e 3.2.2.

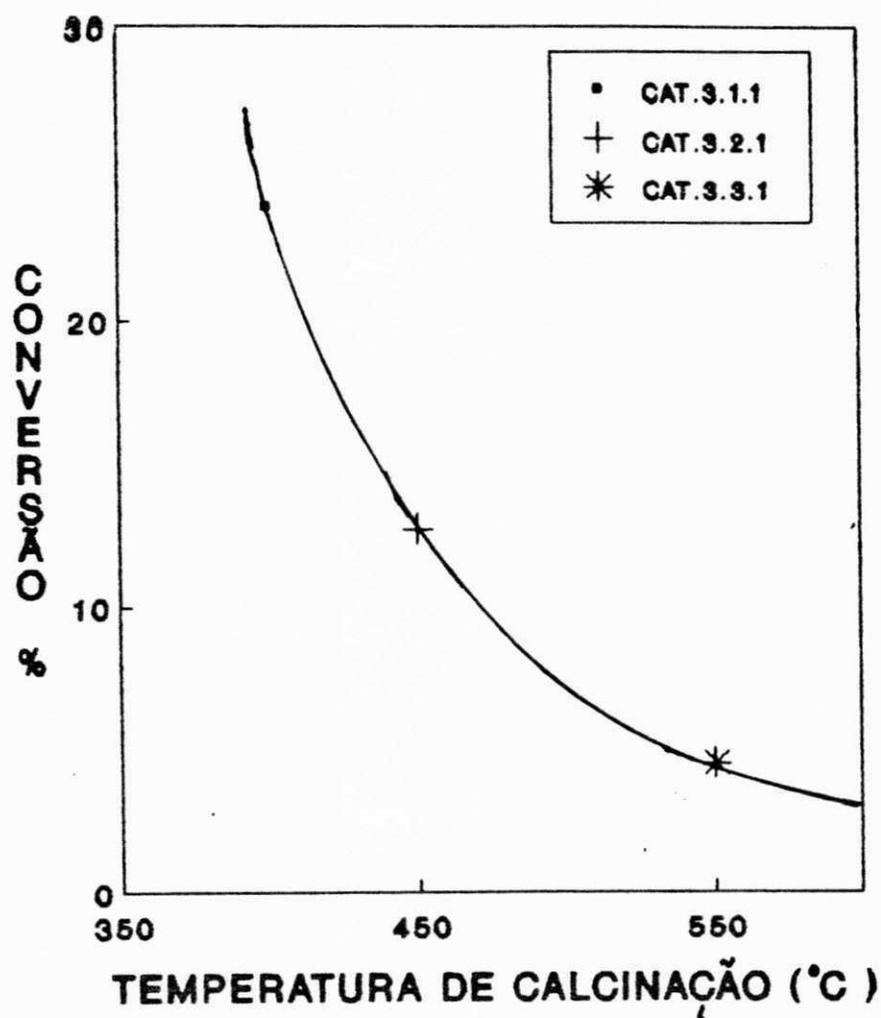


Figura 15 - Influência da TC sobre a atividade dos catalisadores preparado pelo método da MM submetido a tc igual a 1h e TR igual a 320°C.

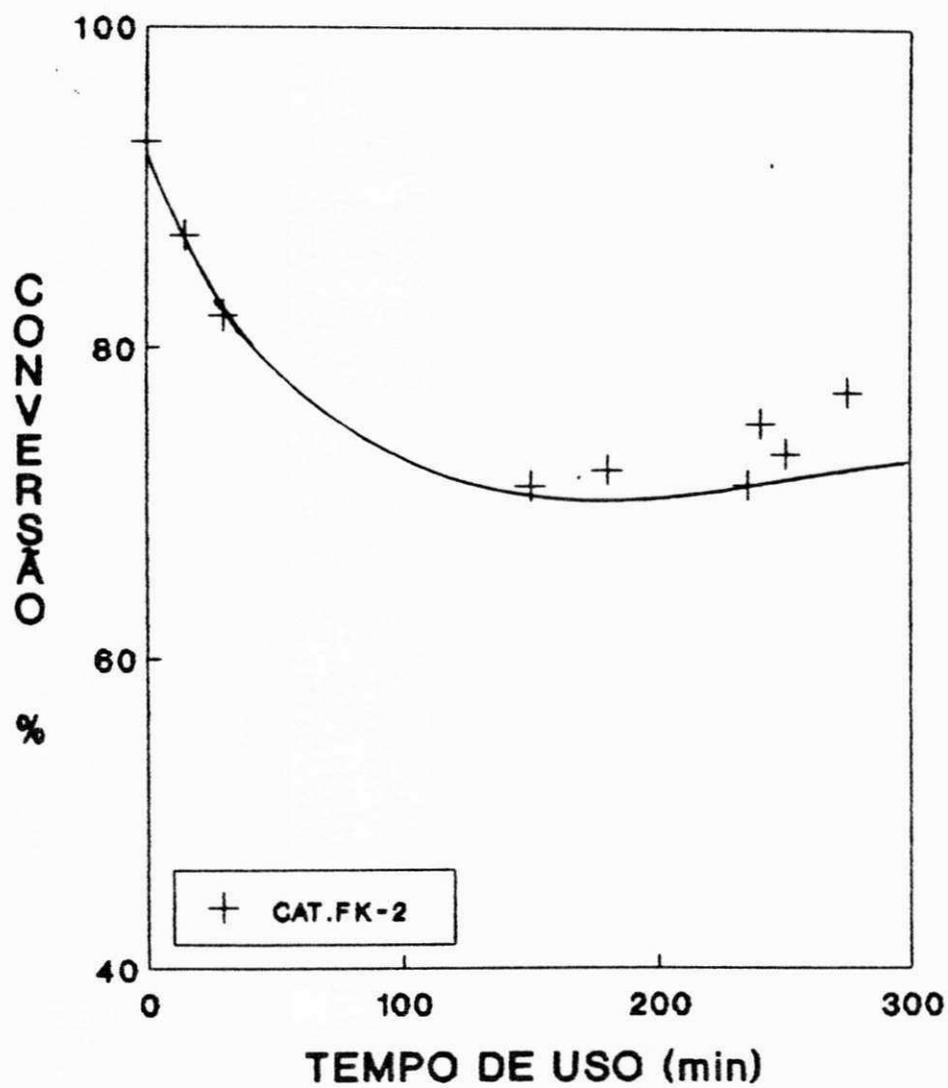


Figura 16 - Efeito do tempo de uso sobre a conversão do catalisador FK-2 na TR igual 300°C.

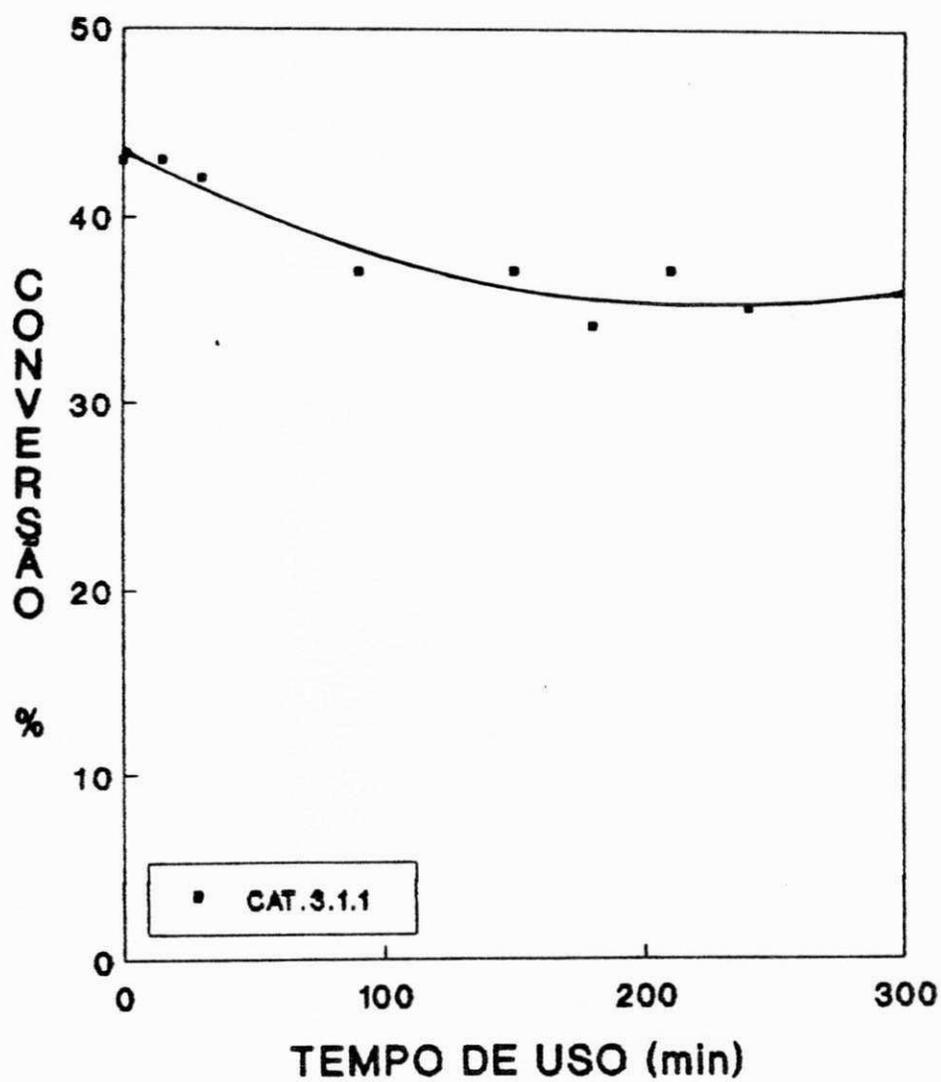


Figura 17 - Efeito do tempo de uso sobre a conversão do catalisador 3.1.1 na TR igual a 330°C.

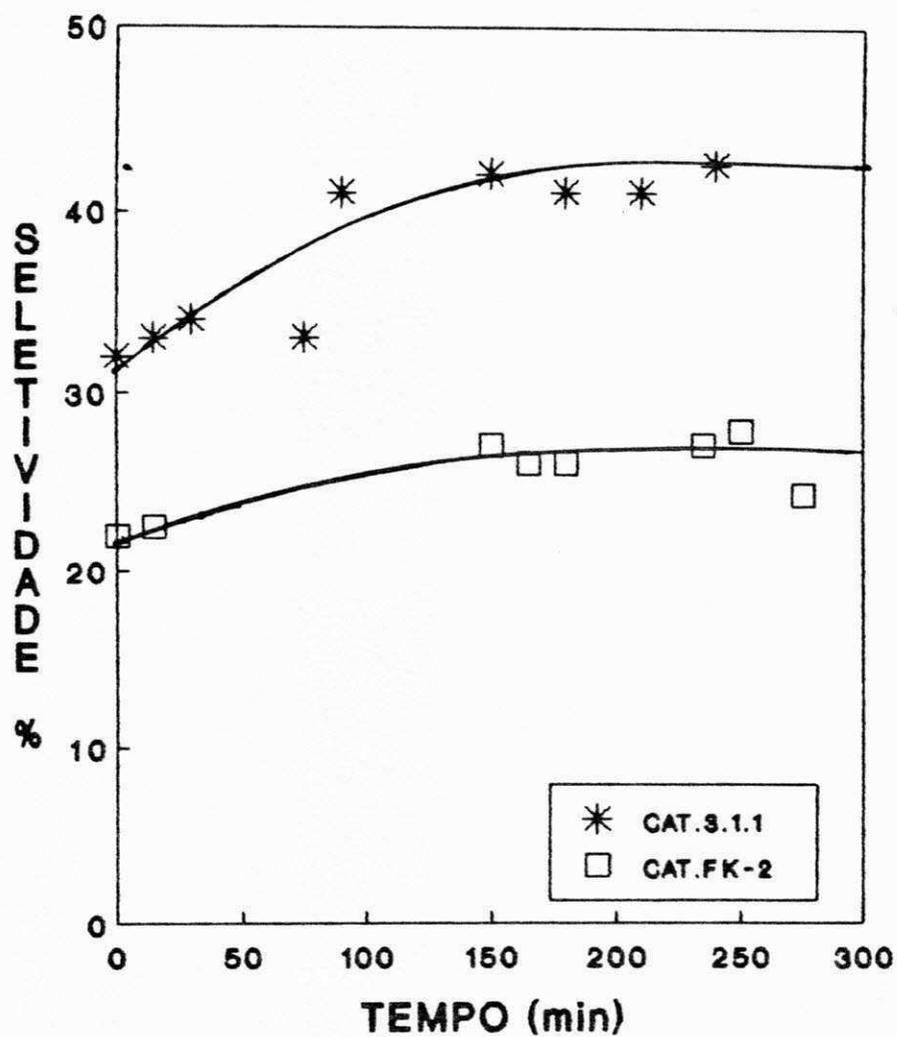


Figura 18 - Comparação em termos de seletividade entre os catalisadores 3.1.1 e FK-2 submetidos a 5h de testes catalíticos.

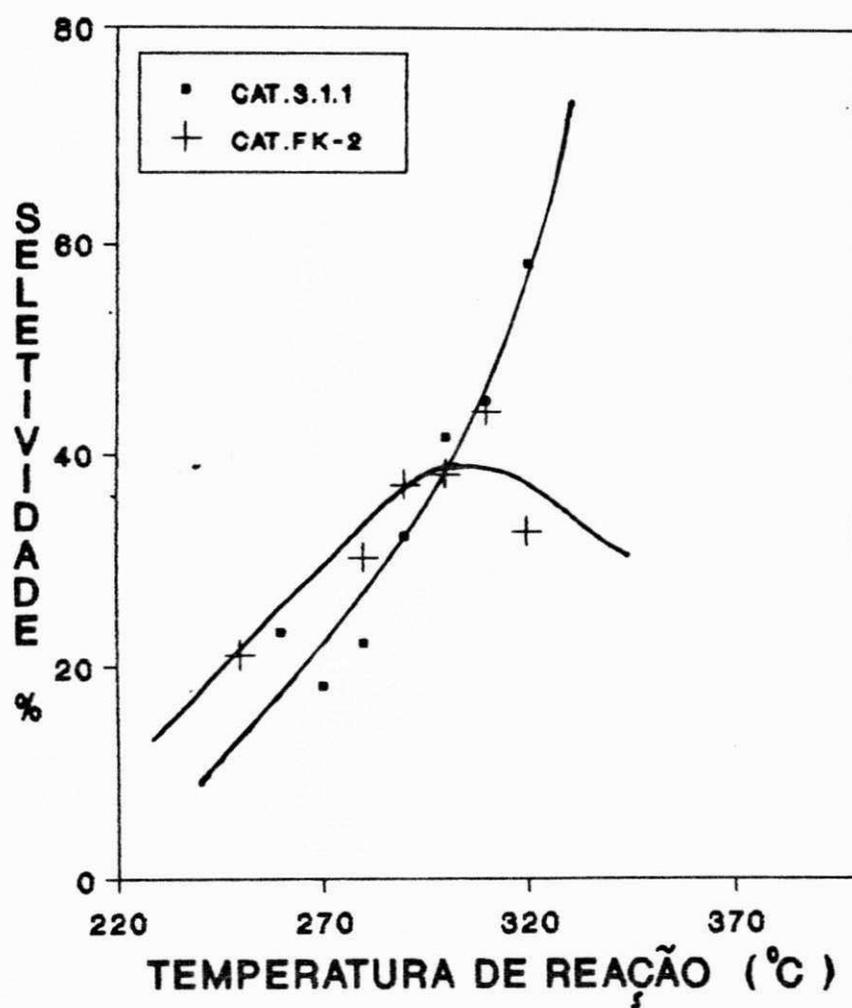


Figura 19 - Comparação entre a seletividade dos catalisadores 3.1.1 e FK2 em função da TR.

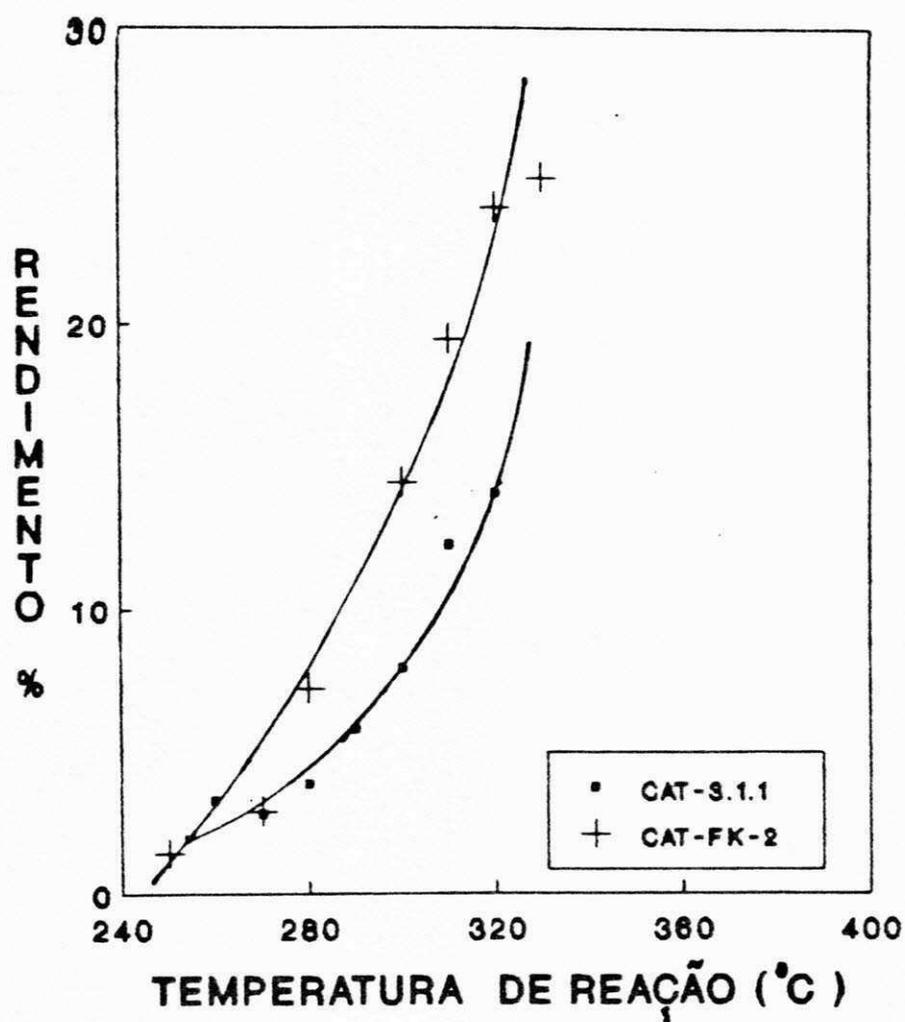


Figura 20 - Comparação entre o rendimento dos catalisadores FK-2 e 3.1.1 em função da TR.

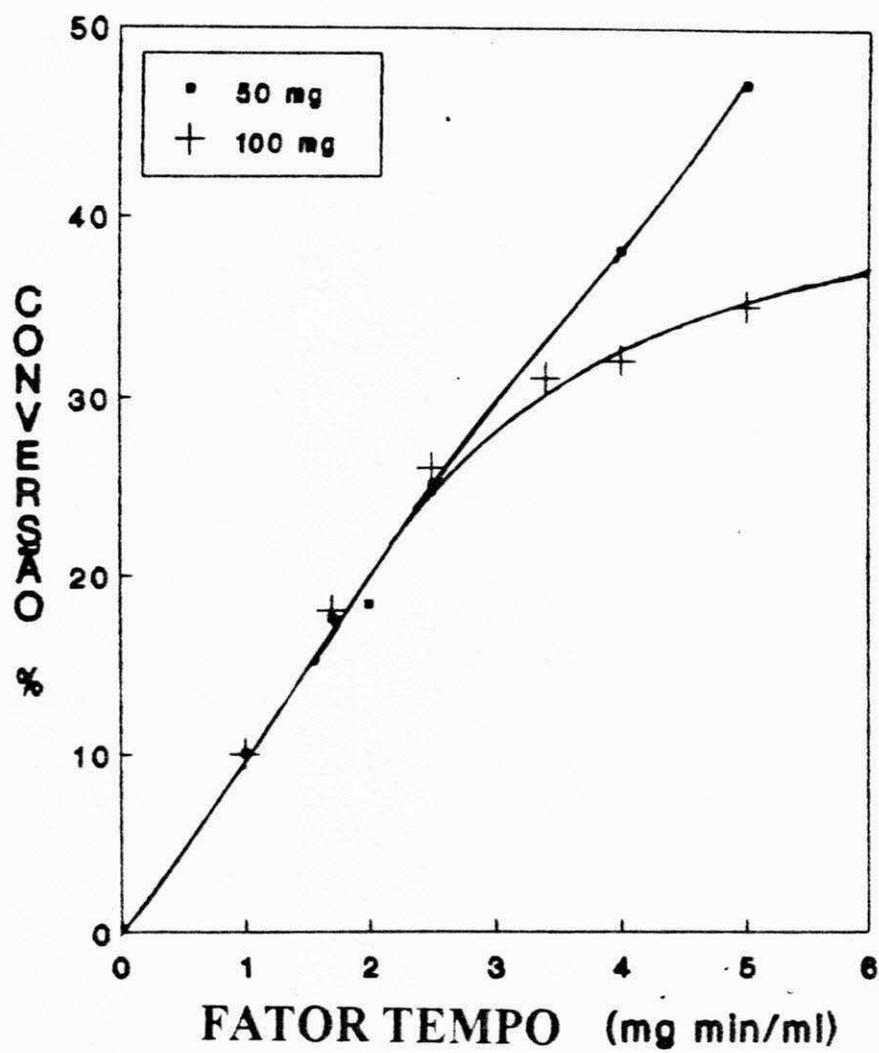


Figura 21 - Efeito da difusão externa sobre o catalisador 3.1.1.

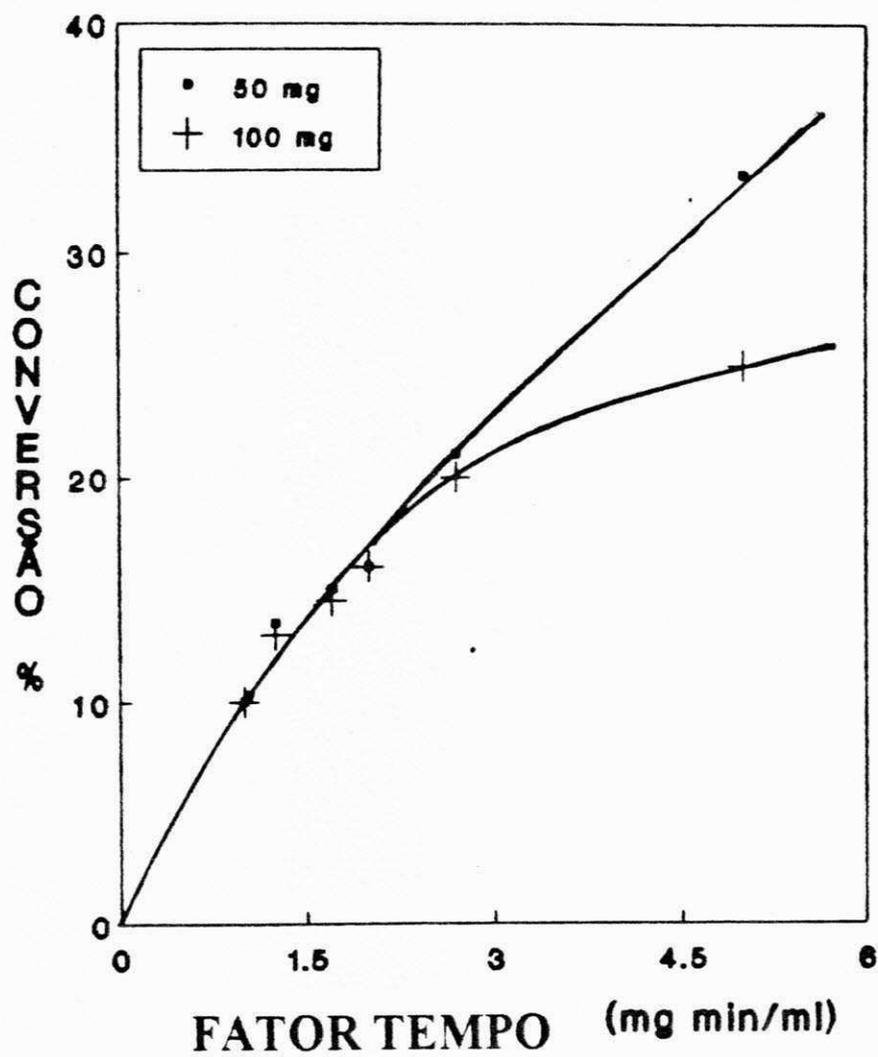


Figura 22 - Efeito da difusão externa sobre o catalisador FK-2.

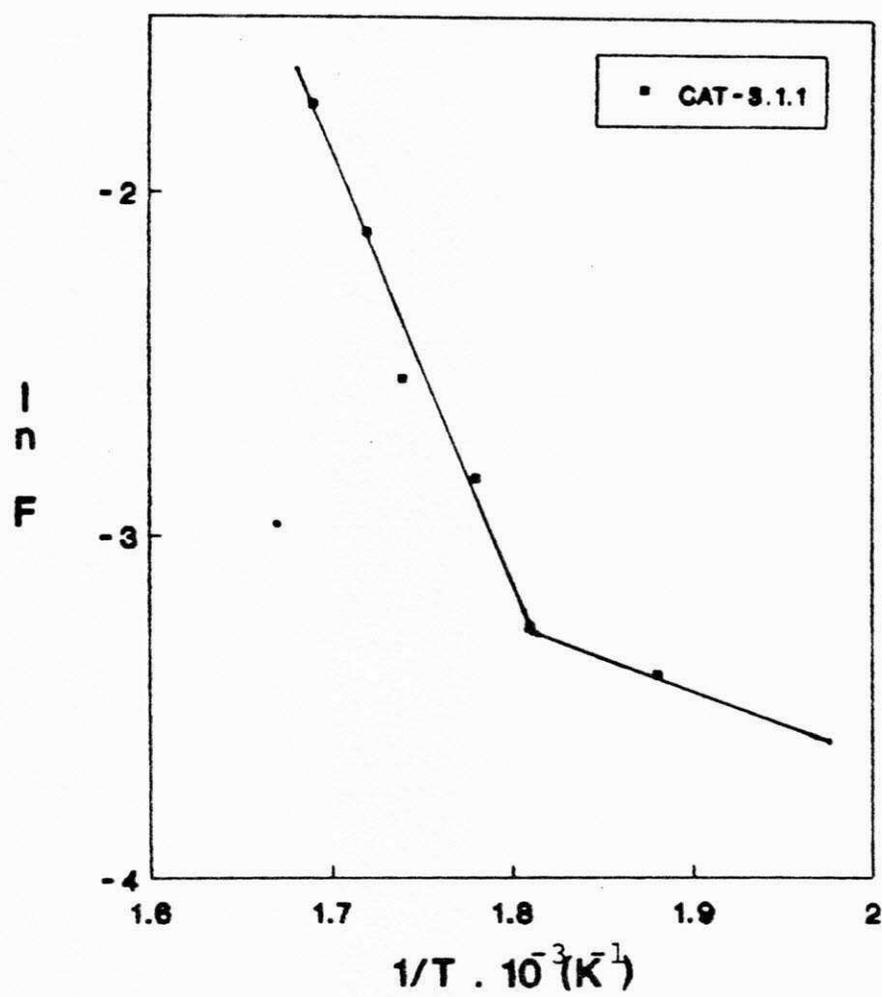


Figura 23 - Curva de Arrhenius para o catalisador 3.1.1

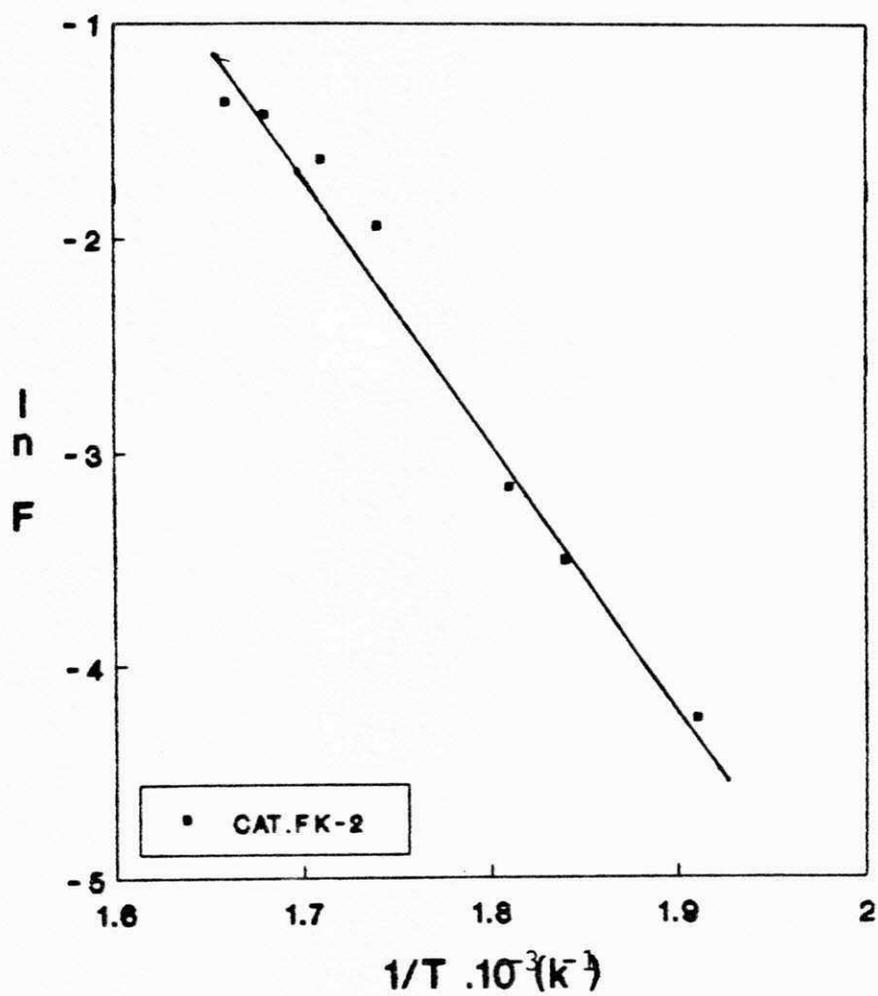
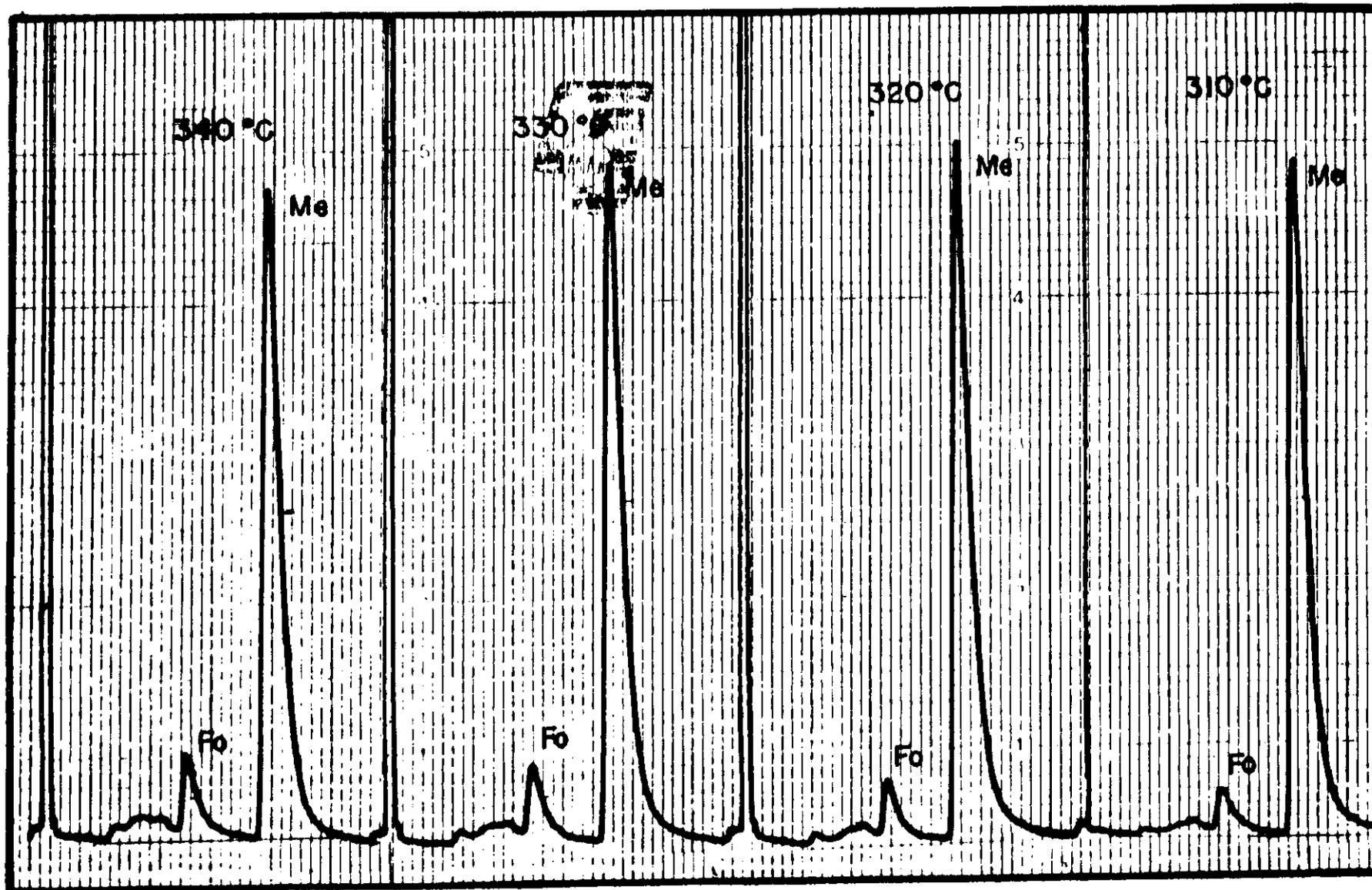
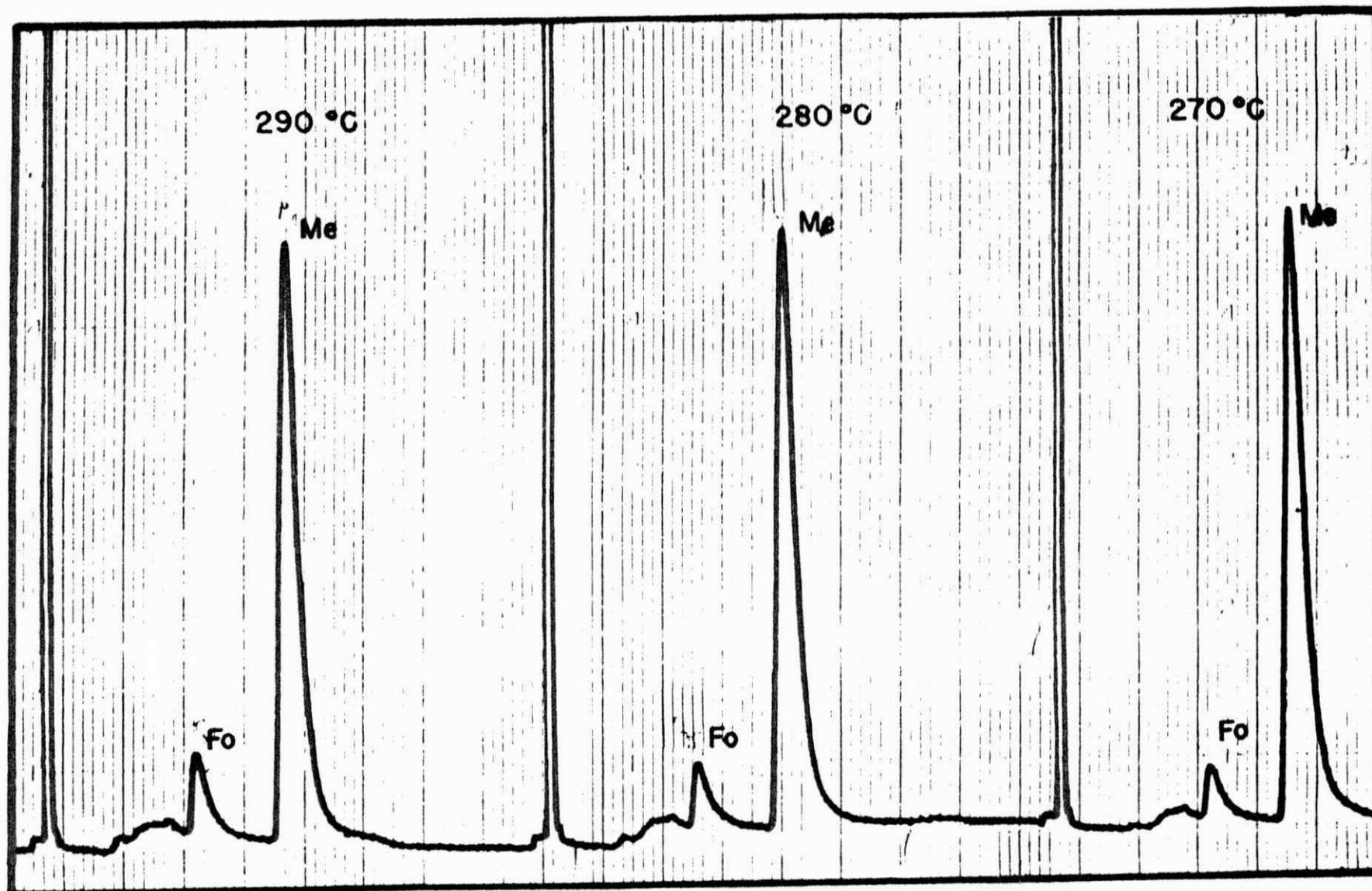


Figura 24 - Curva de Arrhenius para o catalisador FK-2.

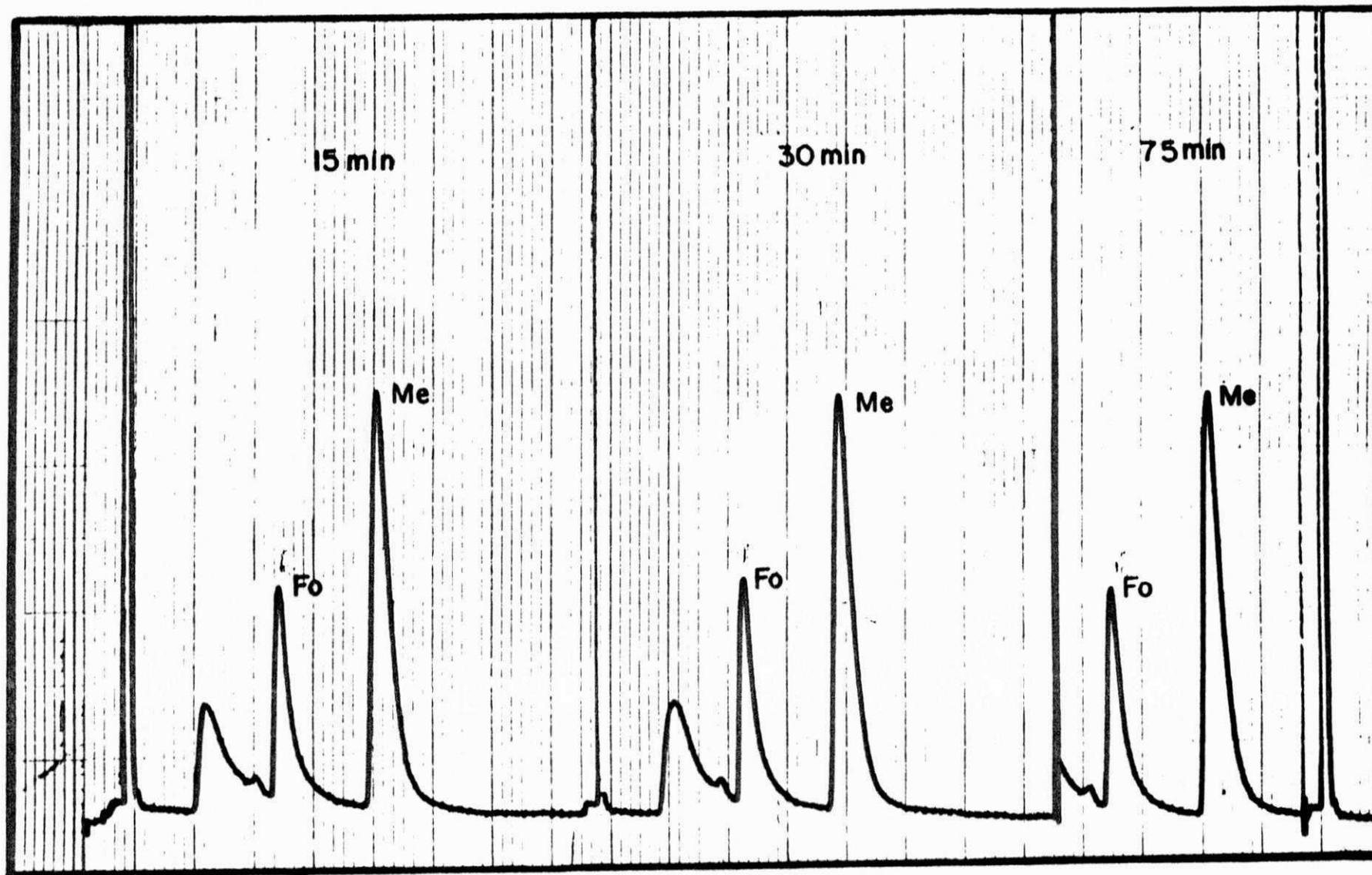
CROMATOGRAMAS



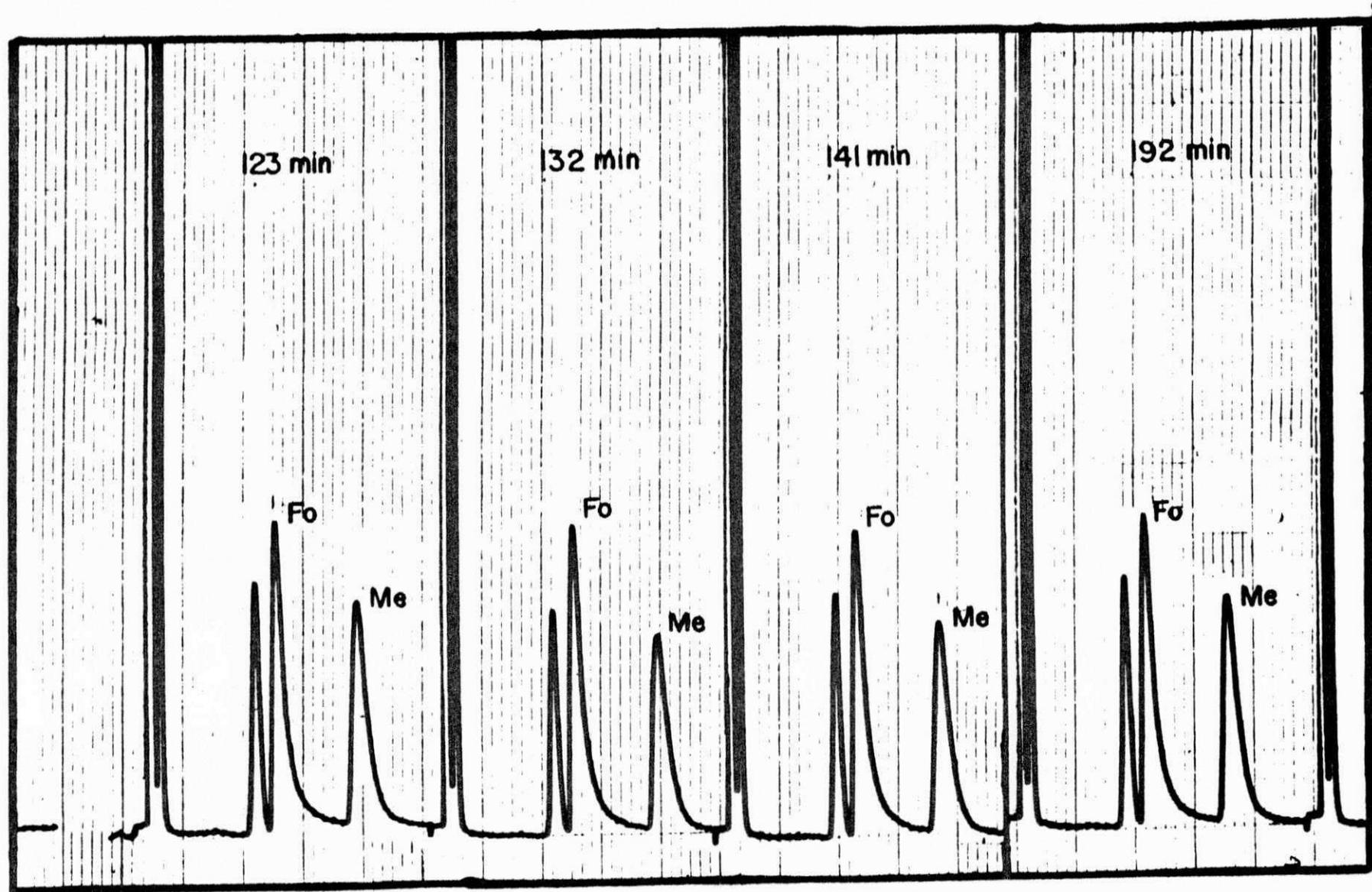
Cromatograma 01 - Efeito da temperatura de reação sobre o catalisador 3.2.1



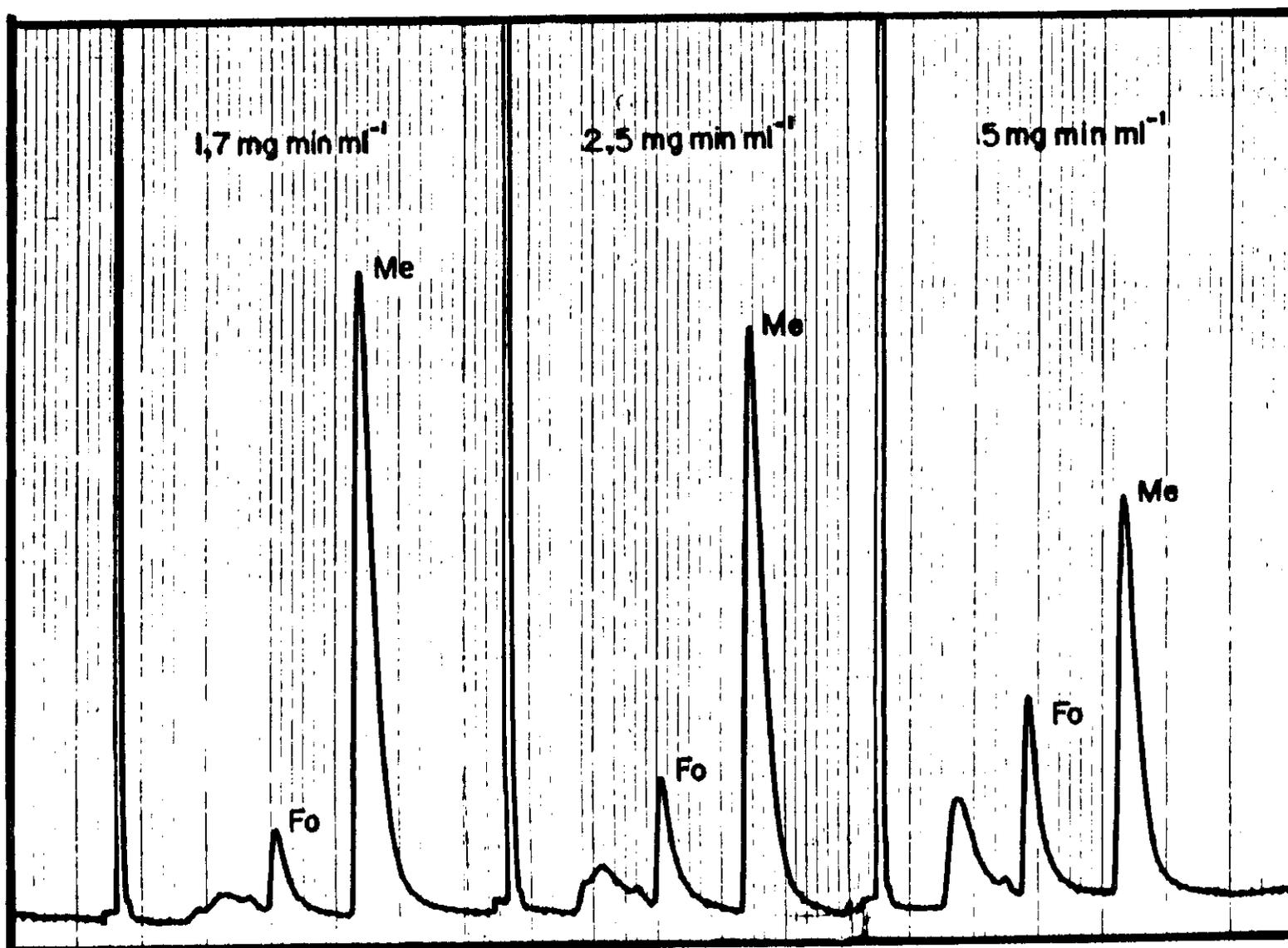
Cromatograma 02 - Efeito da temperatura de reação sobre o catalisador 3.1.1



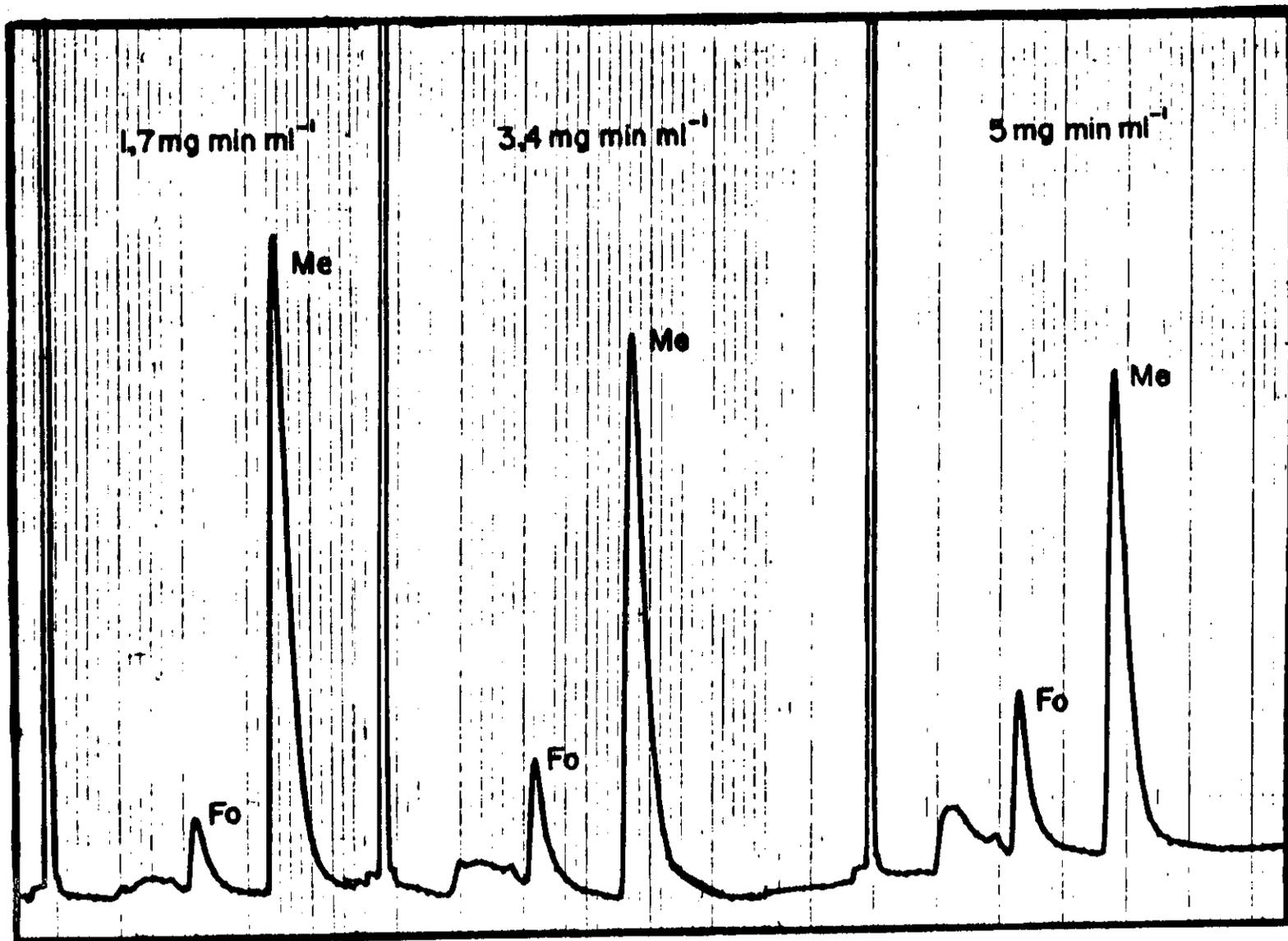
Cromatograma 03 - Estudo da estabilidade para o catalisador 3.1.1



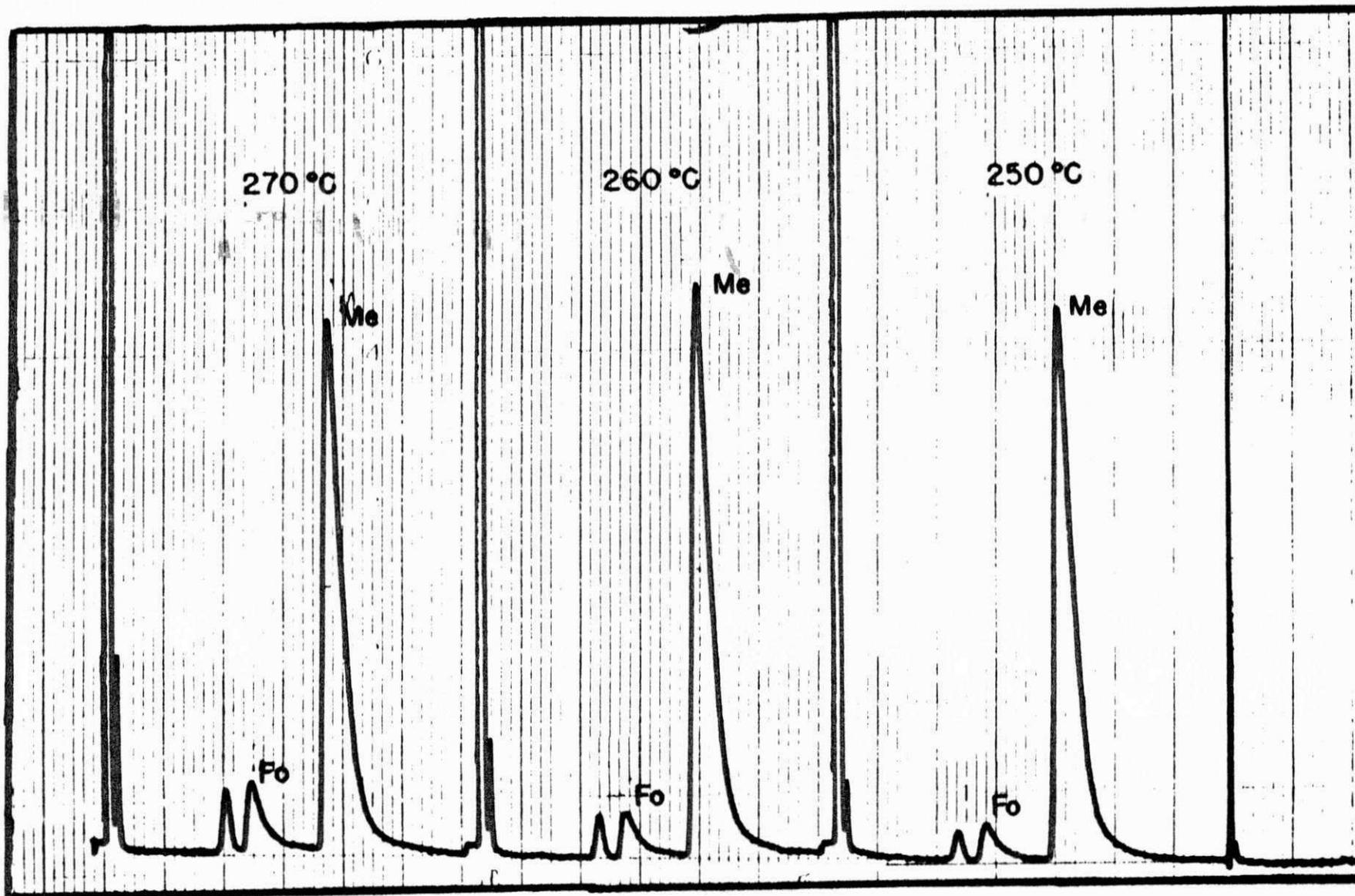
Cromatograma 04 - Estudo da estabilidade para o catalisador FK-2.



Cromatograma 05 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador 3.1.1, $W = 50 \text{ mg}$.



Cromatograma 06 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador 3.1.1, $W = 100 \text{ mg}$.



Cromatograma 07 - Efeito da temperatura de reação sobre o catalisador FK-2

A P Ê N D I C E

APÊNDICE I - DENOMINAÇÃO DOS CATALISADORES

Na tabela seguinte são apresentados os códigos numéricos usados para denominar o método de preparação, temperatura e calcinação e tempo de calcinação dos catalisadores.

CÓDIGO	MÉTODO DE PREPARAÇÃO	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	TEMPO DE CALCINAÇÃO
1	Evaporação do Solvente	400°C	1h
2	Mistura Heterogênea	450°C	6h
3	Mistura Mecânica	550°C	

EXEMPLO:

CATALISADOR 3.1.1

Onde o significado do código 3.1.1

terá para o primeiro dígito:

3 - Método de preparação = Mistura Mecânica.

para o segundo dígito:

1 - Temperatura de calcinação = 400°C.

para o terceiro dígito:

1 - Tempo de calcinação = 1 hora.

APÊNDICE II - PADRONIZAÇÃO

A padronização teve como objetivo encontrar através de um fator de padronização a relação entre as áreas do pico de metanol e do formaldeído, registrados no cromatograma, com o número de moles respectivamente.

Para encontrar esta relação inicialmente eram injetados com micro seringas, diretamente no cromatógrafo, volumes conhecidos em micro litros das substâncias puras de metanol e formaldeído.

Graficamente as áreas em milímetro quadrado dos picos cromatográficos de cada substância versus correspondentes micro litros injetados. Através da inclinação da reta obteve-se o fator de padronização em micro litros por milímetro ao quadrado.

O que interessava no entanto era encontrar o fator de padronização em micro moles por milímetro ao quadrado. Para isto era então necessário saber, através de cálculos matemáticos, quantos micro moles um micro litro de cada solução de metanol e de formaldeído possuía.

- Dados físico-químicos do metanol e formaldeído:

METANOL

$$d_{Me} = 0,791 \text{ g/ml}$$

$$m_{Me} = 32,04 \text{ g/mol}$$

FORMALDEÍDO

$$d_{Fo} = 1,08 \text{ g/ml}$$

$$m_{Fo} = 30,03 \text{ g/mol}$$

- Cálculo para encontrar a relação entre os micro moles e micro litros da solução à 37% de formaldeído.

Através dos dados físico-químicos do formaldeído sabemos que

$$1 \text{ ml} \rightarrow 1,08 \text{ g}$$

$$x = 9,26 \cdot 10^2$$

$$x \rightarrow 1 \text{ g}$$

1 g de solução de formaldeído possui $9,26 \cdot 10^{-2} \mu\text{l}$ e 0,37 g de formaldeído.

$$1 \text{ g} \rightarrow 32,03 \text{ moles}$$

$$x = 1,23 \cdot 10^4 \mu\text{moles}$$

$$0,37 \rightarrow x \text{ moles}$$

Então:

$$9,26 \cdot 10^2 \mu\text{l da solução} \rightarrow 1,23 \cdot 10^4 \mu\text{moles de HCHO}$$

$$1 \mu\text{l} \rightarrow x \mu\text{moles}$$

$$x = 13,3 \mu\text{moles}$$

1 μl de solução de formaldeído contém 13,3 μmoles .

- Cálculo para encontrar a relação entre os micro litros e micro moles da solução de metanol.

Através dos dados físico-químicos do metanol sabemos que:

$$1 \text{ mol} \rightarrow 32,04 \text{ g}$$

$$y = 2,47 \cdot 10^4 \mu\text{moles}$$

$$y \mu\text{moles} \rightarrow 0,791 \text{ g}$$

Então:

$$10^3 \mu\text{l} \rightarrow 2,47 \cdot 10^4 \mu\text{moles}$$

$$y \mu\text{moles} = 24,7 \mu\text{moles}$$

$$1 \mu\text{l} \rightarrow y \mu\text{moles}$$

1 μl da solução de metanol contém 24,7 μmoles .

A seguir é mostrado o exemplo de uma padronização.

Das Figuras 3 e 4 obtemos da inclinação da reta os seguintes valores:

FORMALDEÍDO

METANOL

$$\text{tg } a = 7,57 \cdot 10^{-4} \mu\text{l}/\text{mm}^2$$

$$\text{tg } b = 6,94 \cdot 10^{-4} \mu\text{l}/\text{mm}^2$$

- Cálculo para encontrar os valores da padronização em $\mu\text{moles}/\text{mm}^2$ para o formaldeído (P_{Fo}) e metanol (P_{Me}) respectivamente.

METANOL

$$1 \mu\text{l} \rightarrow 24,7 \mu\text{moles}$$

$$P_{\text{Me}} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{moles}/\text{mm}^2$$

$$6,94 \cdot 10^{-4} \mu\text{l} \rightarrow y \mu\text{moles}$$

FORMALDEÍDO

$$1 \mu\text{l} \quad \rightarrow \quad 13,3 \mu\text{moles}$$

$$P_{F_0} = 1,02 \cdot 10^2 \mu\text{moles}/\text{mm}^2$$

$$7,65 \cdot 10^{-4} \mu\text{l} \rightarrow x \mu\text{moles}$$

O número de moles total que cada área do pico de formaldeído ou metanol apresentavam durante os testes catalíticos eram calculados segundo a equação abaixo:

$$N_{Me} = P_{Me} \cdot A_{Me}$$

$$N_F = P_{F_0} \cdot A_{F_0}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADKINS, H., PERTESON, W.R.J.- Journal Chemical Society, vol. 5, pp. 512-520, 1931. apud LE PAGE, Direct Oxidation of Methanol to Formaldehyde, pp. 311-328, 1978.
- ADKINS, H., MEHARG, V.E. - The Bakelites Corpo Us Patent, 1913, 405, 1933. apud LE PAGE, Direct Oxidation ..., 1978.
- ANDREW, S.P.S. - Theory and Practice of the formulation of Heterogeneous Catalysts. Chemical Engineering Science, vol.36, pp. 1431-1445, 1981.
- BORESKOV, G.K. et alli. - Kinetika i Kataliz 6.(6), p.1052-1056, 1965; 7.(1), p. 144-150, 1966. apud LE PAGE, Direction Oxidation ..., 1978.
- CHUNG, J.S. et alli. - Mechanism of Partial Oxidation of Methanol Over MoO₃, Journal of Catalysis, vol. 114, pp. 368-410, 1988.
- DANTE, M. et alli. - Chim. et Ind., 46, p. 1326-1336, 1964. apud LE PAGE, Direction Oxidation ..., 1978.
- DANDY, A. J. - Catalytic Dehydrogenation of Methanol over Zinc Oxide and Doped Zinc Oxide.

- HABERSBERGER, B.P. - 1.191.143 6/5/1979. apud TRAÍNA, F. A. Produção Industrial do Formaldeído ..., 1983.
- KIRK & OTHMER. - Enciclopédia de Tecnologia Química, vol. 8, pgs. 429-447, 1969.
- LE PAGE, J. F. et alli. - Direct Oxidation of Methanol to Formaldehyde. Applied Heterogeneous Catalysis Editions Technip, pp. 311-328, Paris, 1978.
- MENOLD. - Chem. Ing. Tech., 1960, 32, 801. apud DANDY, A.J. Catalytic Dehydrogenation of Methanol ..., 1963.
- ORLANDINI, G. K. - Perspectiva y Desarrollo de la Catalisis. Anais do 6º Seminário Ibero Americano de Catálise, vol. 1, pgs.01-10, 1978.
- SANTACESARIA, E. et alli. - Kinetics of the Catalytic Oxidation of Methanol to Formaldehyde, Chemical Engineering Science, vol. 36, pp. 909-918, 1988.
- TRAÍNA, F. - Produção Industrial de Formaldeído. O Processo com Catalisadores à Base de Óxidos. Propriedades, Preparação, Desativação do Catalisador, 2º Seminário de Catálise. São Paulo, pgs. 467-493, 1983.