

*Está exemplar
conferido e aprovado
pelo Conselho de Pós-Graduação
em 25/02/91
por Sussumu Kinoshita*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS

"DECOMPOSIÇÃO DO METANOL EM CATALISADORES
COBRE-ZINCO"

Autor : Sussumo Kinoshita

Orientador: Mario de Jesus Mendes

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade
de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP - Brasil

Fevereiro - 1991.

BC19103774

A meus pais e irmãos,
pela dedicação e carinho.

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes, o meu sincero agradecimento pela sua dedicada orientação e contínuo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

De maneira toda especial quero externar aqui meus agradecimentos a Professora Elizabeth Jordão pelo apoio, amizade e principalmente pelo auxílio na montagem experimental e na aquisição e análise dos dados.

Ao Prof. Dr. João A. F. R. Pereira da FEQ/UNICAMP pelos seus valiosos conselhos, encorajamento e por ter examinado este trabalho.

A Professora Dra. Iris C. L. de Torriani do IF/UNICAMP pelo auxílio na aquisição e análise dos dados referentes a difração de Raios X.

A Professora Dra. Sandra G. C. Castro do IF/UNICAMP pela ajuda na aquisição e análise dos dados referentes ao ESCA.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação com a certeza de que o objetivo comum foi alcançado.

Ao amigo Marcos de Souza Neves Cardoso pela colaboração na montagem experimental e aquisição dos dados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela ajuda na forma de bolsa concedida.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

No presente trabalho foi feito um estudo qualitativo da reação de decomposição do metanol em catalisadores a base de cobre-zinco a pressão atmosférica e a diferentes condições de temperatura e relação molar da alimentação, visando contribuir para um melhor entendimento do mecanismo da reação de síntese do metanol.

O metanol foi vaporizado em saturadores e arrastado por um gás inerte ao reator e a sua concentração foi variada pela mudança de temperatura do banho termostático de água que continha os saturadores. A composição da corrente efluente do reator foi determinada por cromatografia gasosa. Os dados obtidos num reator tubular integral de leito fixo, numa faixa de temperatura entre 215-305°C, mostram que entre 215-260°C o metanol se decompõe para formar essencialmente H_2 e CH_3OOCH e que entre 260-305°C há a formação de H_2 , CO , CH_2O e CH_3OOCH .

Através de vários ensaios de caracterização física e química, foi determinado a área superficial (BET), bem como foram feitas análises de Raios X, Redução Térmica a Temperatura Programada (TPR), ESCA e Infra-Vermelho, dando um suporte técnico a etapa de preparação do catalisador.

A análise dos resultados obtidos mostra que é possível conciliar a obtenção de diversos produtos na decomposição

do metanol com o fato de ambas as reações, a síntese e a decomposição do metanol, ocorrerem através de um mecanismo formado pelos mesmos intermediários, como é imposto pelo princípio da reversibilidade microscópica.

ABSTRACT

In the present work a qualitative study was done, concerning the methanol decomposition reaction using copper-zinc based catalysts, under different conditions of temperature and molar feed ratio, aiming to bring some contribution towards a better understanding of the mechanism of the methanol synthesis reaction.

Methanol was vaporized in bubblers and carried to the reactor by an inert gas, and its concentration was varied through a change in the temperature of the thermostatic water bath which contained the bubblers. The composition of the reactor's effluent stream was determined by gas chromatography. The data obtained in a tubular integral fixed-bed reactor, in the 215-305°C temperature range, show that, between 215 and 260°C methanol decomposes giving essentially H_2 and CH_3OOCH , and between 260°C and 305°C, H_2 , CO , CH_2O and CH_3OOCH , are formed.

Technical support to the catalyst preparation stage, was given through several physical and chemical characterization tests, which included B.E.T., X.R.D., X.P.S., T.P.R. and I.R..

An analysis of the results shows that it is possible to conciliate the fact of obtaining several products in the methanol decomposition with the fact that both reactions, synthesis and decomposition occur through a mechanism formed by the same

intermediate products, just as it is imposed by the Microscopic Reversibility Principle.

ÍNDICE GERAL

	Página
Capítulo 1 - Introdução -----	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura -----	4
2.1 - Introdução -----	5
2.2 - Catalisador da Síntese do Metanol -----	6
2.2.1 - A Atividade do Cobre Puro -----	6
2.2.2 - A Atividade do Óxido de Zinco Puro -----	7
2.2.3 - O Binário Cu-Zn -----	8
2.3 - Histórico e Etapas da Reação de Decomposição do Metanol -----	13
2.4 - A Reação de Síntese do Metanol -----	29
Capítulo 3 - Procedimento Experimental -----	37
3.1 - Descrição Geral da Instalação -----	38
3.1.1 - Medidor Capilar de Vazão -----	40
3.1.2 - Banho Termostático de Areia -----	42
3.1.3 - Reator -----	44
3.1.4 - Saturadores -----	47
3.1.5 - Pré-Aquecedor de Ar -----	49
3.1.6 - Sistema de Análise -----	51
3.2 - O Catalisador -----	60
3.3 - Técnica Experimental -----	60
3.4 - Caracterização Física e Química do Catalisador -----	62

3.5 - Resultados Experimentais -----	64
Capítulo 4 - Análise dos Resultados, Conclusões e Sugestões -	73
4.1 - Introdução -----	74
4.2 - Análise dos Resultados -----	76
4.2.1 - Decomposição do Metanol -----	76
4.2.2 - Relação entre o Mecanismo de Síntese e Decomposição do Metanol -----	79
4.2.2.1 - Intermediário Formato -----	79
4.2.2.2 - Intermediários do Tipo Aldeídicos ---	80
4.3 - Efeito da Temperatura e da Pressão Sobre As Conversões de Equilíbrio -----	81
4.4 - Conclusões e Sugestões -----	83
Anexo 1 - Caracterização Física e Química -----	85
Anexo 2 - Termodinâmica -----	107
Anexo 3 - Fatores de Correção dos Cromatogramas -----	119
Referências Bibliográficas-----	125

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

I N T R O D U Ç Ã O

O metanol tem grande importância comercial, sendo incluído na lista dos vinte produtos mais importantes da indústria química. Em face da importância do metanol, o estudo da reação de síntese é de grande interesse no sentido de aperfeiçoar o processo de produção.

A maior parte do metanol é usado na preparação de formaldeído. É também empregado na produção de cloreto de metila e outros produtos químicos e intermediários para produção de substâncias, tais como tintas, inseticidas, ésteres, éter, aminas, ácido acético, etc.

Além disso, o metanol é um bom solvente para muitas substâncias, tais como nitrocelulose, óleos, resinas e gomas, sendo também usado na purificação de hormônios, vitaminas, e outros produtos farmacêuticos, assim como na produção de tecidos, cosméticos, adesivos, sabões e lubrificantes.

Hoje em dia, está sendo igualmente pesquisada a reação de reforma do metanol, com o objetivo de obter um gás rico em hidrogênio, visto que um dos maiores problemas associado ao uso deste gás são o manuseio e o armazenamento. Uma alternativa seria estocá-lo na forma de um composto químico que seria

facilmente armazenado (neste caso, o metanol) e convertido a hidrogênio, que posteriormente poderia ser usado em células de combustível, que são basicamente unidades de conversão direta de energia química em energia elétrica.

Principalmente nestes dias, o metanol está muito em evidência no Brasil, visto que ele está sendo misturado ao álcool hidratado e gasolina. Nos Estados Unidos já existem carros em teste, em que se pode usar, opcionalmente, ou a gasolina ou o metanol como combustível.

A síntese do metanol, apesar de muito estudada, é ainda objeto de controvérsia no que diz respeito ao mecanismo da reação. A reação inversa da síntese, ou seja a decomposição do metanol, poderia ser utilizada com o intuito de se obter informações que possam levar a uma melhor compreensão do mecanismo de síntese, além do que, esta reação é relativamente mais fácil de se estudar. Infelizmente, apesar de frequentemente citada na literatura, ela é raramente utilizada para análise de mecanismo, sendo mais usada para testar a atividade de potenciais catalisadores para a reação de síntese.

Então o presente trabalho se propõe na medida do possível, a:

- Caracterizar física e cineticamente um catalisador de síntese do metanol, à base de cobre/zinco;
- Fazer um estudo da reação de decomposição do metanol, procurando determinar os produtos primários e secundários da reação, e, deste modo, obter informações indiretas que possam contribuir para a melhor compreensão do mecanismo de reação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

Embora um grande número de pesquisas tenha sido realizado a respeito da decomposição do metanol, poucas estão efetivamente ligadas ao estudo das etapas da reação e de seu mecanismo e raramente fazem um paralelo, quanto ao mecanismo, entre esta e a reação de síntese do metanol. Também são relativamente escassas as referências sobre o mecanismo da decomposição do metanol em catalisadores Cu/ZnO. A reação de decomposição do metanol, que é relativamente mais fácil de estudar por ocorrer a baixas pressões, é frequentemente usada para testar catalisadores da reação de síntese.

Os dados apresentados na literatura sobre a decomposição catalítica do metanol apresentam muita controvérsia, principalmente no que concerne à determinação das etapas de reação e também à natureza dos produtos de reação, visto que há possibilidade de formação de diversos produtos. Duas correntes de pensamento, dominam, conforme se considera o Formaldeído ou o Metil Formato como sendo o produto primário da reação.

Para dar uma visão global a respeito do assunto, o capítulo é praticamente dividido em tres partes: Na primeira procura-se dar uma idéia da mudança que ocorre na composição e estrutura cristalina do catalisador de síntese do metanol abrangendo desde a sua preparação até sua posterior utilização; Na

segunda parte faz-se um histórico do estudo de decomposição do metanol expondo-se as divergências existentes sobre o assunto, e finalmente na última colocam-se alguns tópicos sobre a síntese do metanol, sem contudo entrar em detalhes. Procura-se dar alguns aspectos mecanicistas da reação de síntese pois um dos objetivos desse trabalho, é o de conciliar observações sobre a reação de decomposição com as propostas existentes sobre o mecanismo de síntese.

2.2 O CATALISADOR DA SÍNTESE DO METANOL

2.2.1 A ATIVIDADE DO COBRE PURO

A questão da atividade do cobre metálico puro tem gerado muitas controvérsias entre os pesquisadores que investigam o mecanismo da síntese. Recentes trabalhos de Klier¹ et al. levaram a resultados que podem elucidar o tema em questão.

Nitrato de cobre foi precipitado por carbonato de sódio, calcinado a temperaturas não superiores a 350°C e reduzido em uma corrente de 2% de H₂ em N₂ a pressão atmosférica e a 250°C.

O gás de reação é o CO/CO₂/H₂=24/6/70 a 75 atm e 250°C a uma taxa de 15 l/h sobre 16g de catalisador de cobre.

A análise dos efluentes do reator, através da cromatografia gasosa, apresentou os seguintes resultados:

conversão do carbono em metanol foi menor que 0,001%, nenhum dimetil eter foi detectado e foram produzidas pequenas quantidades de água (0,005%) e metano (0,036%).

Uma série de experimentos estabeleceu que o cobre livre de impurezas produz menos que 10^{-8} Kg de metanol por m^2 de superfície catalisador por hora sob condições padrão. Tal resultado é muito abaixo do especificado para o catalisador de Cu/ZnO=30/70 que é em geral $3,63 \times 10^{-5}$ Kg CH_3OH $m^{-2}h^{-1}$.

2.2.2 A ATIVIDADE DO ÓXIDO DE ZINCO PURO

Em um experimento similar, 25 g de óxido de zinco preparados por precipitação de solução de nitrato de zinco e por carbonato de sódio, calcinação e redução, levam a um catalisador de área superficial de $40 m^2/g$, o qual produz uma quantidade menor que 10^{-9} Kg de metanol por metro quadrado de superfície do catalisador por hora, sob as condições padrão usadas para o teste do catalisador de cobre.

O exposto acima mostra que tanto o cobre metálico como o óxido de zinco puro são catalisadores muito pobres para a reação de síntese do metanol a 75 atm e $250^\circ C$. Isto contrasta porém com a atividade relativamente alta do óxido de zinco a pressões superiores a 200 atm e temperatura superiores a $350^\circ C$.

Nenhum catalisador com um único componente, óxido ou metal, é conhecido até o presente momento como sendo um bom agente catalítico para a reação de síntese do metanol a baixas

temperaturas e pressões.

2.2.3 O BINÁRIO Cu-Zn

Conforme já exposto anteriormente é de concordância geral que as misturas catalíticas binárias ou ternárias são bem mais ativas que seus componentes individuais.

Então KLIER^{1,2} HERMAN³ e colaboradores fizeram um estudo sucinto do catalisador CuO/ZnO com uma composição nominal variando de 0/100 até 100/0 e abrangendo desde a sua preparação até à ativação.

Precipitação: O binário CuO/ZnO foi preparado a partir de nitrato de zinco e nitrato de cobre por precipitação com carbonato de sódio numa ampla faixa de composições. Depois da precipitação, através de Raios X foi constatada a presença de tres compostos.

- | | |
|---|----------------|
| 1) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ | Composto (I) |
| 2) $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ | Composto (II) |
| 3) $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | Composto (III) |

A proporção relativa destes compostos é determinada pela razão entre as quantidades iniciais de cobre e zinco nas soluções reagentes.

Pela análise da Figura 2.1, para concentrações de cobre que vão de 0 até 30%, o composto $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ está presente em maior quantidade. Com o aumento do teor de cobre começa um aparecimento de plaquetas hexagonais e o crescimento das

partículas do óxido de zinco coincide com o aparecimento de maior quantidade de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ no precipitado. O composto $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ parece não influenciar a morfologia do óxido de zinco, portanto estas duas morfologias distintas são influenciadas pela quantidade dos compostos no precipitado.

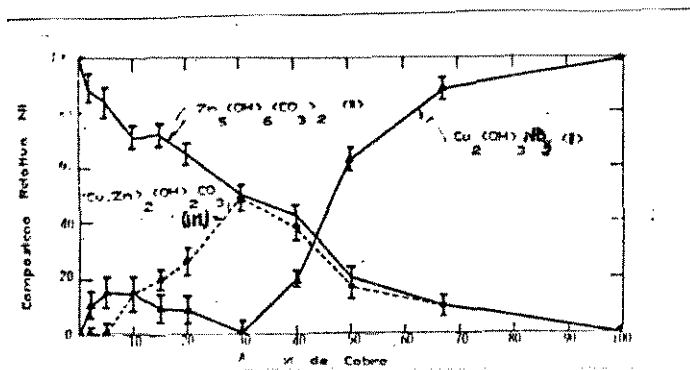


Figura 2.1. Perfis de composição do sistema Cu/ZnO determinados por difração de Raios X dos precursores formados da precipitação de soluções de nitratos. KLIER^{1,2}, HERMAN³

A quantidade de óxido de cobre na malha do zinco, tanto na forma calcinada quanto na forma reduzida, está relacionada com a formação e a composição do precipitado. Pela análise da Figura 2.1 nota-se que há um aumento na concentração de $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ até a concentração de 30% de cobre. O carbonato, $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, que contém uma mistura íntima de cobre e zinco, será provavelmente responsável por uma fina interdispersão do cobre na malha do óxido de zinco. Para catalisadores com teores de cobre superiores a 40% o composto predominante é o nitrato $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, que se decompõe a temperaturas mais altas e dará origem, após a etapa de redução, a partículas maiores de cobre metálico.

Calcinação: Após a etapa de calcinação a 350°C por 3 horas, a amostra revelou que toda a mistura dos compostos I, II e III transformou-se num sistema contendo apenas duas fases, consistindo de ZnO hexagonal e CuO tetragonal, conforme mostra a Figura 2.2. Foram constatadas duas morfologias para o óxido de zinco: para concentrações de cobre de 0 a 30% o óxido de zinco apresenta-se como uma rede de finos cristalitos e para altas concentrações de cobre apresenta-se na forma de plaquetas hexagonais. As quantidades de óxido de cobre na forma calcinada e de cobre metálico na forma reduzida estão relacionadas com a formação e a composição do precipitado. Começando com 15% CuO / 85% ZnO , a amostra demonstra uma diferença de 2 a 4% de CuO menores que a quantidade teórica. Este resultado sugere que durante a calcinação de 2 a 4% de cobre já migra para a malha do óxido de zinco.

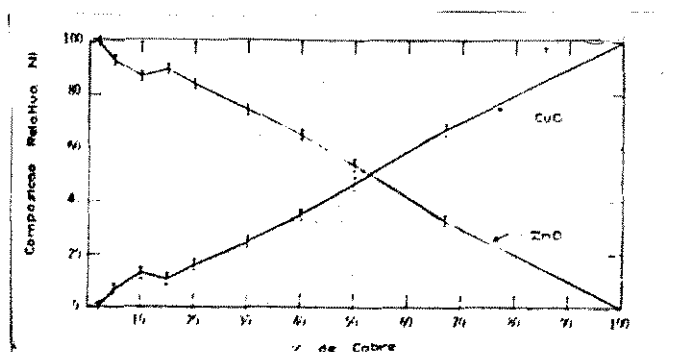


Figura 2.2. Perfil de composição determinados por difração de Raios X depois da calcinação de Cu/ZnO a 350°C . KLIER^{1,2}, HERMAN³

Ativação: KLIER^{1,2}, HERMAN³ et al., através de estudos com microscopia eletrônica, chegaram a conclusão que as partículas de ZnO não mudam sua estrutura cristalina, permanecendo sua

morfologia conforme descrito no item anterior, enquanto o cobre assume forma esférica para 10-40% de CuO ou uma forma irregular (50-67 % de CuO).

Os binários CuO/ZnO, constituídos por hidroxilatos e hidroxinitratos, foram estudados pelos autores após sua redução a 250°C com uma mistura de N_2/H_2 com 98/2% em volume. Utilizando Raios X e Microscopia Eletrônica (STEM), eles determinaram a concentração de Cu^{+1} dissolvida na malha do ZnO para diversas composições nominais CuO/ZnO (Tabela 2.1).

Composição Nominal do Catalisador (% CuO/ % ZnO)	% Cu^{+1} em solução na malha ZnO	
	difração por Raios X	Microscopia Eletrônica
2/98	2,0	
5/95	2,5	
10/90	4,8	
15/85	8,1	
20/80	10,5	
30/70	16,8 + 1,5	15,1 + 3,7
40/60	12,6 + 1,5	5,0 + 3,7
50/50	13,0 + 2,0	8,7 + 3,6
67/33	15,4 + 3,0	11,6 + 2,8
80/20	14,2	

Tabela 2.1. Dados obtidos através de microscopia eletrônica e difração por Raios X do catalisador a base de Cu/ZnO coprecipitado e reduzido. KLIER^{1,2}, HERMAN³

Segundo os autores, o cobre iônico não está em estado divalente, visto que, o espectro de adsorção do Cu^{+2}/ZnO é diferente dos espectros observados aqui. A dissolução e estabilidade do Cu^{+1} no ZnO é favorecida pelo fato daquele ser isoeletrônico ao Zn^{+2} .

A análise de difração por Raios X mostra que há um aumento do cobre dissolvido na malha do ZnO até um percentual máximo de 17% (15% pela análise STEM). Com o aumento da composição nominal do CuO/ZnO há uma drástica queda na quantidade de Cu^{+1} no ZnO, segundo a análise STEM. Tais resultados sugerem que a interação Cu-Zn é mais pronunciada nos compostos de composição CuO/ZnO=30/70. Não se sabe ao certo se 17% de Cu^{+1} no ZnO corresponde a uma solução saturada ou supersaturada, mas os autores constataram uma extraordinária capacidade do ZnO em manter sua estrutura cristalina com uma grande quantidade de cobre dissolvido.

Pela análise da Tabela 2.1, nota-se ainda que na faixa de concentração de 40/60 a 80/20 cerca de 13 a 15% de cobre está dissolvido na malha do óxido de zinco segundo a análise XRD. Então nesta faixa, o sistema estabelece uma concentração média de cobre dissolvido no ZnO e independe do aumento da composição nominal do cobre.

Uma comparação de análise de Raios X e STEM antes da redução e depois da redução, permite concluir que o cobre se dirige para dentro do óxido de zinco durante o processo de redução.

HERMAN³ et al também fizeram diversas medidas da área superficial do binário cobre-zinco, tendo observado que a maior área superficial total ocorre para composição de Cu/ZnO=30/70% o que vem reforçar o uso do binário nesta composição.

Composição do Catalisador CuO/ZnO	Área Superficial (m ² /g)	
	Reduzido	Usado
0/100		25,2
2/98		28,9
10/90		27,0
20/80		30,0
30/70		37,1
40/60		13,5
50/50		10,3
67/33	6,3	8,6
100/0	1,4	-

Tabela 2.2. Área do cobre metálico e óxido de zinco no binário Cu/ZnO. HERMAN³

Pela análise da Tabela 2.2 nota-se que nenhum aumento brusco ocorre na área superficial para amostras com grandes quantidades de cobre amorfo, ao contrário do que seria de esperar se o cobre amorfo fosse dispersado como partículas muito pequenas.

Os pesquisadores notaram também que ao longo do processo catalítico nenhuma mudança ocorre nem na composição das fases nem na morfologia cristalina do catalisador.

2.3 HISTÓRICO E ETAPAS DE REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO METANOL

A pesquisa com relação à decomposição do metanol é praticamente dividida em duas épocas. Os primeiros trabalhos datam do início do século e concentraram-se principalmente na década de 30; posteriormente, com a importância do metanol como combustível alternativo, os trabalhos foram retomados nas décadas de 70 e 80.

SABATIER⁴ et al. foram os primeiros a estudar a decomposição do metanol com o objetivo de encontrar um catalisador ativo para a síntese do metanol. Porém, apesar de terem encontrado muitos catalisadores para a reação de decomposição, poucos catalisadores se mostraram eficientes para a síntese.

Ainda na década de 30, FROLICH^{5,6,7} et al. analisaram a questão da atividade do cobre e o efeito promocional do ZnO, preparando o binário CuO/ZnO, em que a composição nominal foi variada de 0/100 até 100/0 por coprecipitação de hidróxidos de soluções de nitrato de amônia, com calcinação a 220°C e redução por metanol a 200-220°C. Nestas condições, os autores concluíram que o zinco em presença de cobre também é reduzido, o que contrasta com as observações atuais, que mostram ser o zinco não redutível.

FROLICH^{5,6,7} et al., estudando especificamente a decomposição do metanol em catalisadores compostos de cobre-zinco, notaram que enquanto no cobre puro produzia-se predominantemente formaldeído, a adição de pequenas quantidades de óxido de zinco ao catalisador resultava na produção de metil formato, ocorrendo uma máxima produção desta substância a

aproximadamente 88% molar de cobre e 12% molar de óxido de zinco, quando aproximadamente 80% do metanol são convertidos neste éster. Adições posteriores de óxido de zinco, entretanto, diminuem a quantidade de metil formato com um simultâneo aumento na produção de monóxido de carbono (Figura 2.3).

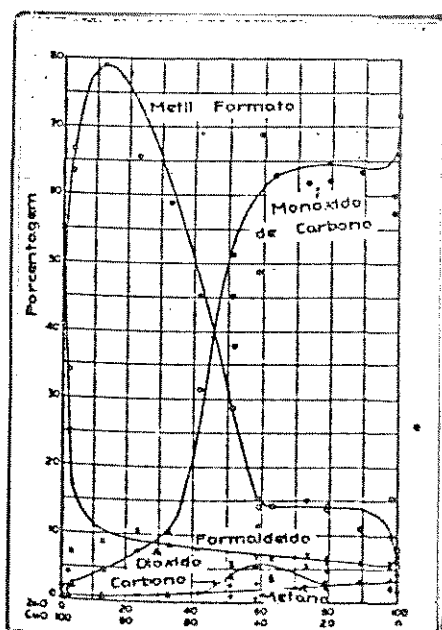


Figura 2.3. Decomposição (%) total do metanol que forma metil formato, monóxido de carbono, dióxido de carbono, formaldeído e metano com o zinco e cobre mudando de composição. FROLICH^{5,6,7}

FROLICH^{5,6,7} et al. estudaram posteriormente a reação de síntese, utilizando os dados obtidos anteriormente para

decomposição numa tentativa de relacionar estas duas reações. Os resultados obtidos são apresentados em uma forma condensada na Figura 2.4, que mostra ambas as curvas de decomposição e síntese na mesma abscissa e com a ordenada ajustada para permitir uma rápida comparação.

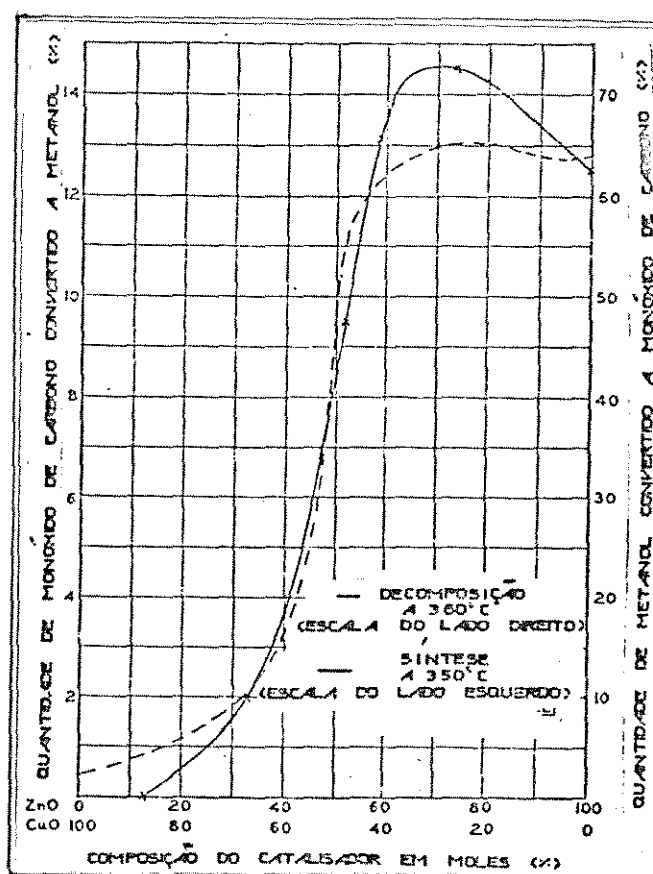
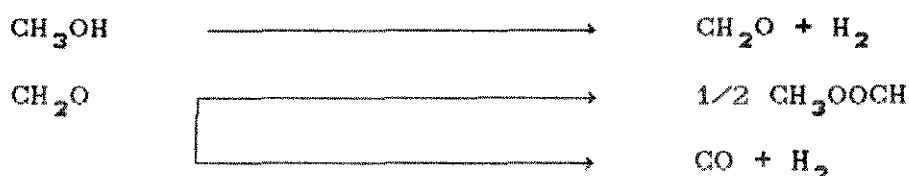


Figura 2.4. Comparação da decomposição a 360°C e pressão atmosférica com a síntese a 350°C e 204 atm usando o mesmo catalisador. FROLICH^{5,6,7}

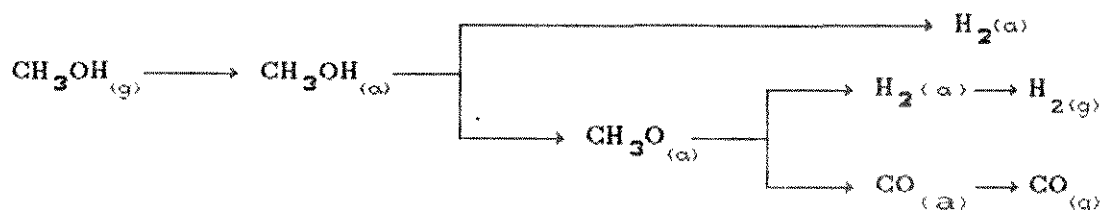
A altas pressões e temperaturas (360°C e 204 atm) para a síntese e 360°C e 1 atm para a reação de decomposição, o óxido de zinco mostrou-se um bom catalisador, enquanto o cobre apresentou alguma atividade para a decomposição, mas nenhuma para a síntese. Ainda com relação a Figura 2.4 o catalisador com a composição nominal $\text{CuO/ZnO}=30/70\%$ é que parece ter produzido um maior rendimento tanto para a decomposição como para a síntese do metanol. Foi sugerido pelos autores, que a decomposição ocorre de acordo com o seguinte esquema.



É interessante ressaltar as observações feitas por FROLICH^{5,6,7} et al. que tentaram fazer um paralelismo entre a decomposição e a síntese do metanol em catalisadores Cu/ZnO. Os autores encontraram metil formato e formaldeído como produtos predominantes sobre compostos ricos em cobre, incluindo cobre metálico, enquanto monóxido de carbono é o produto dominante sobre o catalisador rico em óxido de zinco. Enquanto que a decomposição do metanol a CO apresenta um paralelo com relação à síntese, tal não é o caso na decomposição do metanol a metil formato. Visto que o metil formato foi formado sobre o cobre puro, o oxigênio e/ou um óxido não parecem ser necessários para a sua ocorrência.

TSUCHIYA & SHIBA^{8,9} estudando a adsorção durante a decomposição do metanol em catalisadores à base de Cu-Zn-Cr, pressupõem que esta reação passa por um intermediário complexo, do tipo CH_4O e CH_3O , e sugeriram que a decomposição do metanol ocorre

de acordo com mecanismo inverso do da síntese, anteriormente proposto pelos mesmos autores.



YASUMORI & MIYAZAKI¹⁰ estudaram a decomposição do metanol, formaldeído e metil formato sobre filamento de cobre na faixa de temperatura entre 100 a 330°C. Os resultados da decomposição do metanol encontra-se esquematizado na Figura 2.5. Os autores chegaram a conclusão que a reação se processa do seguinte modo:

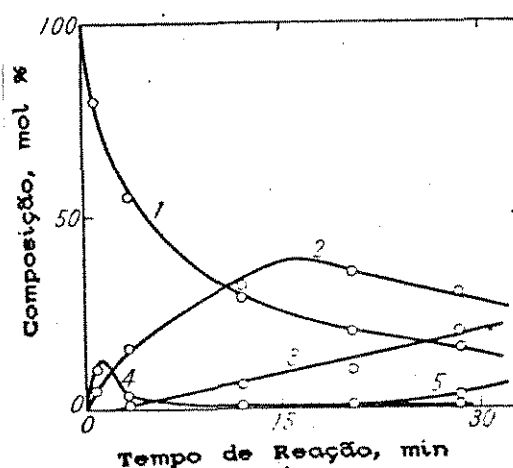
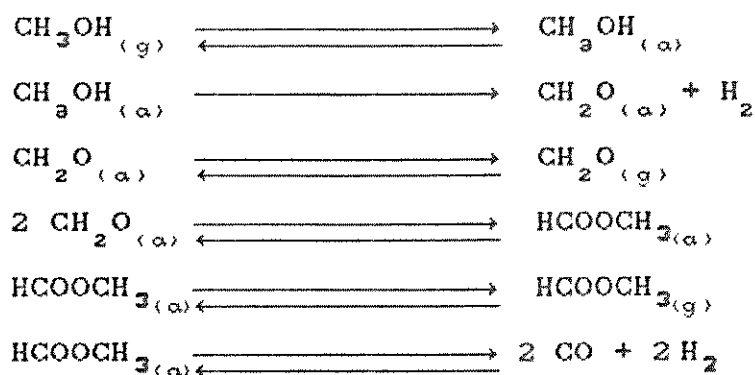


Figura 2.5 - Mudança na composição durante Decomposição do Metanol sobre Cobre.

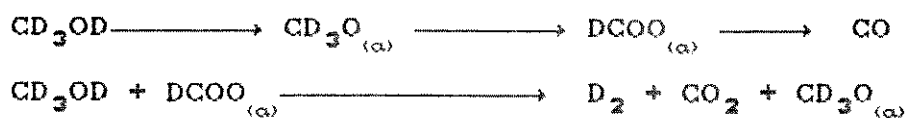
- Temperatura de Reação: 280°C
- Reação a Pressão Inicial: 21,9 mm Hg (0,03 atm).
- 1. CH₃OH; 2. CH₃OOCH; 3. CO 4. CH₂O
- 5. CO₂. YASUMORI & MIYAZAKI¹⁰.



Eles observaram que quando há um decaimento na produção do metil formato começa aparecer o monóxido de carbono e também ocorre um aumento na concentração do hidrogênio, com isto propuseram que a decomposição do metil formato é que dará a formação do monóxido de carbono.

Esta última etapa de reação está em concordância com os resultados experimentais obtidos quando os mesmos autores, passando o metil formato sobre o catalisador cobre nas mesmas condições, obtiveram a formação de monóxido de carbono e hidrogênio.

UENO¹¹ et al. estudaram a decomposição do metanol no ZnO usando uma combinação de espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa. Com isto, tanto as concentrações e reatividade da fase gasosa e quimisorvida como a taxa de reação global foram medidas sob várias condições não estacionárias. O mecanismo proposto foi:



Quando vapor de CD_3OD foi introduzido sobre ZnO, íons

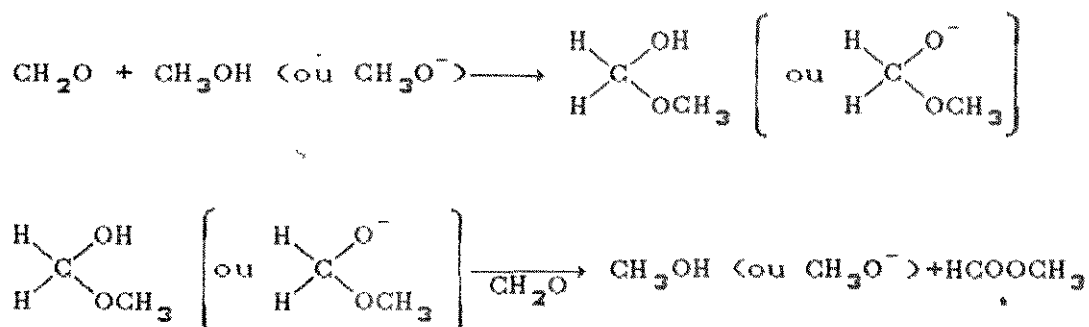
metóxi e formatos foram observados juntos com D_2 , CO_2 e CO na fase gasosa. Quando CD_3OD gasoso foi removido por uma mistura de gelo seco-metanol, a evolução de D_2 e CO_2 cessaram, enquanto a evolução de CO não se alterou. A $240^\circ C$, a taxa de decomposição do formato superficial teve uma razoável concordância com a taxa de produção de CO. Quando o metanol foi liberado, a taxa de formação de CO_2 e D_2 aumentaram novamente, metóxi superficial reapareceu, e a concentração do ion formato superficial diminuiu de forma correspondente.

Estes resultados levaram a conclusão que CO é produzido principalmente pela decomposição de ion formato e D_2 e CO_2 provem da reação entre CD_3OD e $DCOO_{(a)}$.

KOBAYASHI¹² et al. quando estudaram a reação de reforma do metanol em catalisadores à base de cobre misturados a outros óxidos, fizeram também um estudo paralelo em que somente o metanol era colocado em contato com o catalisador. Neste estudo, fazendo a reação a $200^\circ C$ sobre Cu-Mn, hidrogênio, monóxido de carbono e metil formato foram formados em quantidades apreciáveis com uma pequena quantidade de formaldeído. Resultados similares foram obtidos sobre o cobre contendo outras misturas de óxidos, inclusive o Zn. Quando metil formato foi colocado em contato com o catalisador Cu-Mn, foi decomposto em metanol e monóxido de carbono com uma certa quantidade de formaldeído.

TAKAHASHI¹⁴ et al. pesquisaram o mecanismo de formação do metil formato através da decomposição do formaldeído sobre catalisadores a base de cobre. Os experimentos foram realizados entre formaldeído e metanol ou etanol, metil formato e metanol ou

etanol e desidrogenação de metanol a pressão atmosférica. O mecanismo proposto por eles passa pela reação entre metanol e formaldeído formando um hemiacetal, ou seja:

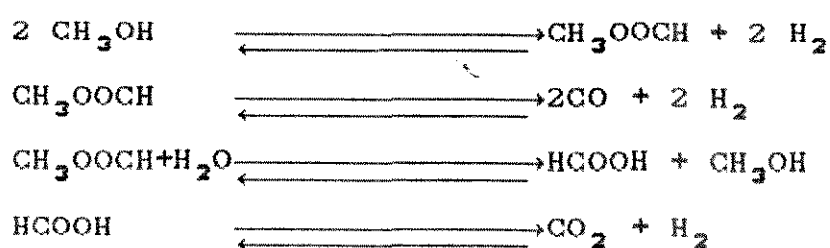


Para comprovar este mecanismo os autores reagiram etanol com formaldeído e constataram a presença somente de etil formato e metanol, sendo o metil formato formado em quantidades desprezíveis, resultados que corroboram com o mecanismo dado acima.

O mecanismo mostrou-se coerente quando da realização da reação entre metanol (pressão parcial de entrada igual a 0,12 atm) e formaldeído (pressão parcial de entrada igual a 0,011 atm). Notaram que a produção de metil formato aumentava quando a reação se processava num meio que continha metanol ao contrário da existência de somente formaldeído. Notaram que a 100-135°C a razão CH_2O consumido/ CH_3OOCH formado permaneceu em aproximadamente 2, ou seja há um consumo de 2 moléculas de formaldeído para a formação de 1 molécula de metil formato, portanto coerente com o mecanismo. Além disso, notaram que a produção de H_2 , CO e CO_2 e o consumo de metanol foram desprezíveis. Acima de 160°C havia uma diminuição da razão em virtude da reação de desidrogenação do metanol.

Reagindo formaldeído d_0 (CH_2O) e metanol d_3 (CD_3OH) a $130^\circ C$ (nesta temperatura nenhuma desidrogenação ocorre), perceberam a formação de somente CD_3OOCH . Descartaram a hipótese de uma simples reação bimolecular $2CH_2O \longrightarrow HCOOCH_3$ (isto é, sem a participação do metanol), que para posteriormente haver uma transformação a CD_3OOCH teria que passar pela reação de transesterificação ($HCOOCH_3 + CD_3OH \longrightarrow CD_3OOCH + CH_3OH$), sendo que esta última, não ocorre em proporções significantes. Estas tres experiências parecem corroborar o mecanismo dado acima.

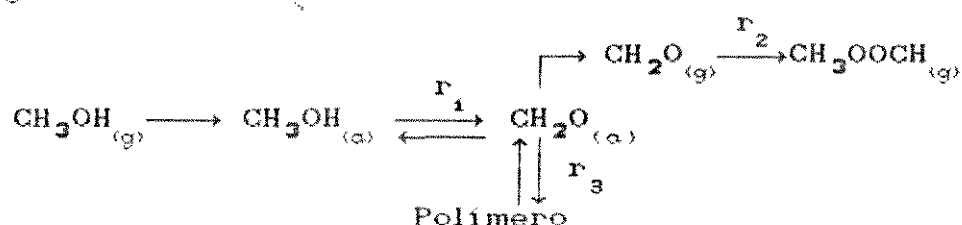
TONNER¹⁵ et al. estudaram a atividade de vários catalisadores formados a base de cobre misturado com outros materiais através da reação de desidrogenação do metanol a metil formato a temperatura de $220^\circ C$ e pressão total de 1 atm com uma taxa de alimentação do metanol na faixa de 0,5 a $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. De todas as misturas usadas de cobre a exceção ficou para o cobre Raney que sofreu desativação. Os produtos encontrados são CH_3OOCH , H_2 , CO e CO_2 e os autores chegaram a conclusão que a reação se processa do seguinte modo:



Assumiu-se que o Monóxido de Carbono formado é produzido somente por descarbonilação do metil formato, e que o Dióxido de Carbono é provavelmente formado a partir de traços de água.

A reação de decomposição do metanol para a formação direta do CO e H_2 foi descartada, pois experiências mostraram que esta reação não era significativa abaixo de $240^\circ C$ e com um longo tempo de contato.

A desativação que o cobre Raney sofreu é explicada por eles da seguinte forma:

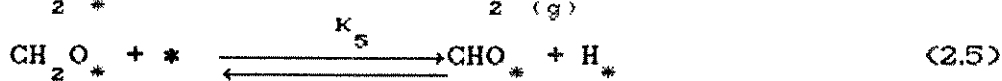
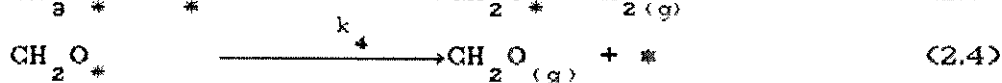
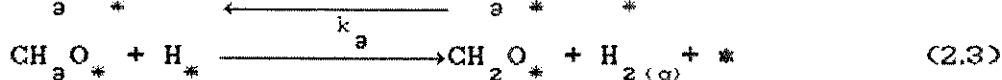
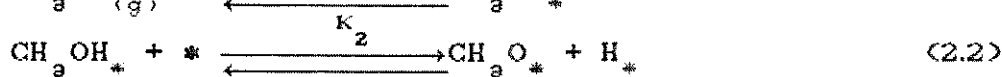


A existência de um intermediário do tipo aldeídico é suportado pela observação que acetaldeído é um intermediário na desidrogenação do etanol. Aceitando este ponto de vista, um esquema de reação é apresentado por meio de espécies metóxidos derivadas do metanol adsorvido, que se desidrogena para formar formaldeído adsorvido (r_1). Metil formato é então formado pela reação entre formaldeído gasoso desorvido e formaldeído adsorvido (r_2).

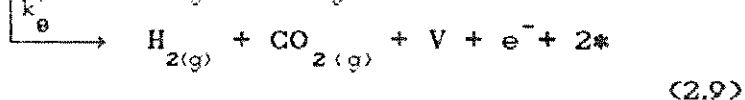
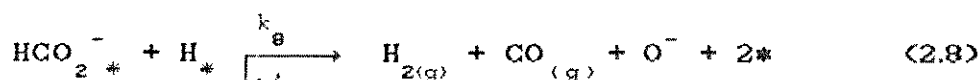
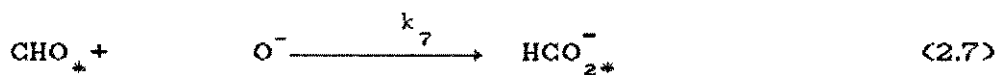
A presença de formaldeído gasoso com o cobre Raney indica que uma concentração superficial significativa de formaldeído existirá na superfície do catalisador. Como é sabido, o formaldeído pode polimerizar rapidamente tornando-se sólido a baixas pressões de vapor, o que levou os autores a propor que a desativação ocorre pela polimerização do formaldeído. A polimerização pode ser explicada sobre o catalisador cobre Raney devido a seu grande diâmetro cristalino, com alta densidade de sítios para adsorção de formaldeído maior do que os outros

catalisadores que possuem partículas de diâmetro cristalino muito pequeno, altamente dispersas no suporte.

TAWARAH e HANSEN¹⁶ estudaram a decomposição do metanol em duas faixas de temperatura 180-240°C e 290-340°C em catalisadores compostos exclusivamente por óxido de zinco, e notaram que, enquanto na primeira faixa CH₃OH decompõe-se em H₂ e CH₂O, na segunda faixa de temperatura CH₃OH decompõe-se em CH₂O, CO, CO₂ e H₂ com CO e CO₂ formados provavelmente a partir do formaldeído ou de intermediários formatos. O mecanismo proposto é uma complementação das etapas de reação proposto por DOHSE¹⁷, pois TAWARAH e HANSEN¹⁶ além dos produtos encontrados por DOHSE¹⁷ encontraram Dióxido de Carbono.



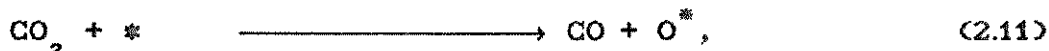
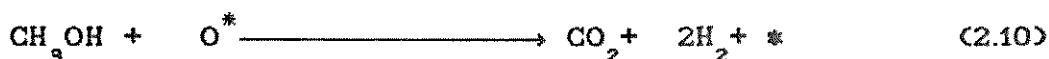
A formação do CO₂ pode ser entendida se a etapa (2.6) ocorresse através de um intermediário formato:



onde V denota sítios vazios. A última reação cria sítios vazios e aumenta o número de elétrons no catalisador, o que tende a inibir

a reação.

Por sua vez VYTNOVA & ROZOVSKI¹⁸, estudando a decomposição do metanol em catalisadores Cu-Zn-Al (SNM 1), na faixa de temperatura entre 150-250°C, explicam a formação do CO₂ de acordo com o esquema:



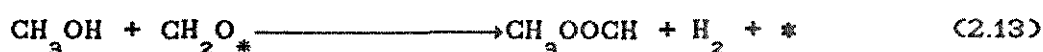
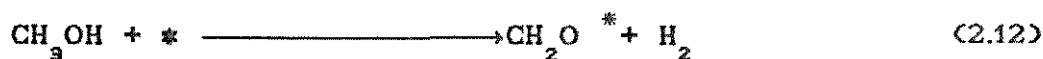
baseando-se na hipótese da impossibilidade do metanol se decompor na ausência de oxigênio na superfície do cobre e na possibilidade do CO₂ oxidar sítios no catalisador.

As equações (2.10) e (2.11) dão conta da cinética observada na formação de óxidos de carbono, mas não explica a formação preferencial do metil formato e de um excesso de hidrogênio acima da quantidade estequiométrica dada pela reação (2.10) a temperaturas abaixo de 200°C. Consequentemente, as reações (2.10) e (2.11) mostram somente uma das reações possíveis na conversão de CH₃OH no catalisador SNM 1.

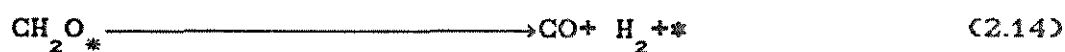
Pelas observações dos autores, a temperaturas menores que 200°C os produtos de decomposição que ocorrem em maior proporção são hidrogênio e metil formato. Nesta faixa de temperatura a concentração do metil formato alcança um máximo a 150°C. Com o aumento da temperatura a concentração deste cai, e a concentração de óxido de carbono aumenta.

Posteriormente um novo modelo proposto por VYTNOVA e ROZOVSKI¹⁸ propõe que a decomposição do metanol ocorre por quimissorção e a formação de um intermediário complexo CH₂O ou CH₂O, e a formação do hidrogênio. Há uma condensação de CH₂O

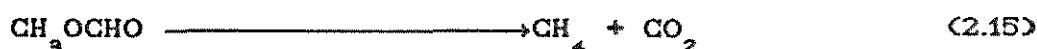
com o metanol, que conduz a formação de metil formato e hidrogênio.



A altas temperaturas o composto intermediário não tem tempo de reagir com o metanol, e decompõe-se para obter CO e H₂.



O metil formato poderá também se decompor para formar dióxido de carbono e metano.



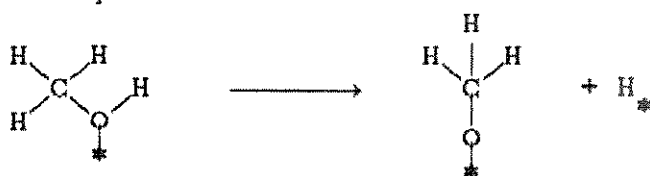
Entretanto, visto que a concentração do metano no gás efluente é significativamente menor que o CO₂ a reação (2.15) pode não ser a única fonte de produção de CO₂. Os autores não excluem a possibilidade das reações (2.10) e (2.11) ocorrerem em outros sítios, e que portanto as reações (2.12) a (2.15) somente indicam um possível caminho de reação para a formação de metil formato.

Segundo os autores, dada a complexidade do sistema catalítico Cu-Zn-Al, seria possível que a decomposição do metanol ocorresse simultaneamente por diferentes caminhos de reação e em diferentes sítios do catalisador, sendo ainda possível que nem todos os produtos da decomposição do metanol tenham sido identificados.

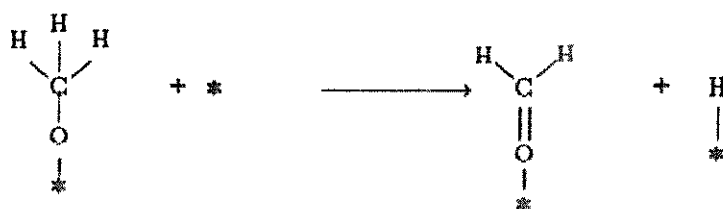
CANT¹⁹ et al. estudaram o mecanismo de desidrogenação de metanol a metil formato em catalisadores a base de cobre com isótopos de hidrogênio. Utilizando esta técnica e analisando os

produtos chegaram a conclusões que divergem com as de TAKAHASHI¹⁴ et al por não considerarem a formação de uma espécie intermediária do tipo hemi acetal apesar de que, se levarmos em conta somente a reação global, o efeito seria o mesmo, pois no caso acima o metanol entraria como um tipo de auto catalisador. Também divergem das idéias de VYTNOVA & ROZOVSKI¹⁸ pois estes levam em conta a formação de uma molécula de hidrogênio. O mecanismo proposto por eles é:

O metanol é adsorvido fracamente pelo Cu, havendo uma remoção de próton e uma postura mais vertical do metanol adsorvido, que anteriormente se encontrava fisicamente adsorvido paralelamente a superfície.

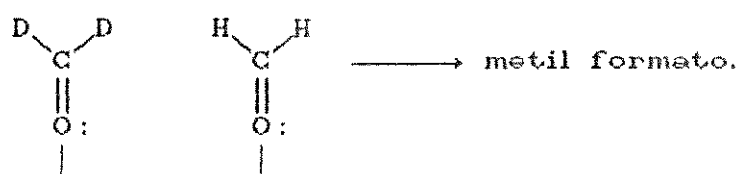


Sendo que o momento dipolar do CH_3O é similar ao do metanol, há um rearranjo estrutural e este se transforma em um intermediário aldeídico.



O modo de adsorção do formaldeído não sendo bem conhecido, os autores se basearam em cetonas para explicar a formação do metil formato. O oxigênio liga-se a superfície e com

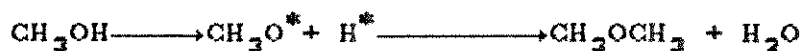
isto poder-se-ia esperar um enfraquecimento das ligações entre C e O devido a ligação do par carbonil com a superfície do catalisador. Nesta etapa o formadeido pode desorver-se aparecendo na fase gasosa, entretanto a produção de metil formato é favorecida termodinamicamente.



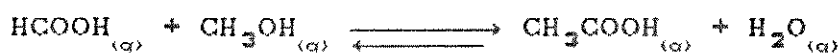
MUELLER & GRIFFIN²⁰, que estudaram a hidrogenação do Formaldeído a Metanol em catalisadores a base de CuO/ZnO na faixa de temperatura entre 107 a 147°C, sugeriram que o CH₃OH é o produto primário, enquanto o CH₃OOCH é o produto secundário dessa hidrogenação de acordo com o seguinte esquema de reação:



YUKO SOMA²¹ et al., que estudaram a decomposição do metanol em catalisadores constituído de Alumina, constataram somente a produção de dimetil-éter, ou seja uma reação de desidratação.

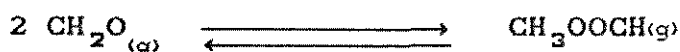


O metil formato pode, teóricamente, ser formado por um grande número de reações. Termodinamicamente a reação de esterificação



onde $\Delta H_{250^\circ\text{C}} = -9,54 \text{ KJ/mol}$, $\Delta G_{250^\circ\text{C}} = -13,39 \text{ KJ/mol}$, e a reação

TISHCHENKO,

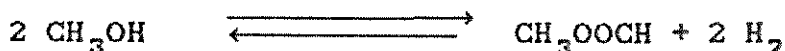


onde $\Delta H_{250^\circ\text{C}} = -116,44 \text{ KJ/mol}$, $\Delta G_{250^\circ\text{C}} = -46,77 \text{ KJ/mol}$, são favorecidas.

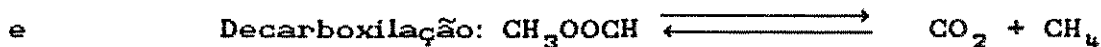
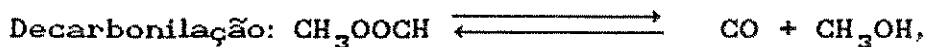
Podem ocorrer também, a reação de metanol com o formaldeído



bem como, a reação de duas moléculas de metanol para dar formação ao metil formato.



O metil formato, por sua vez, pode também dar origem a várias reações. SORUM²² destacou entre outras, as reações de



A conclusão que se pode extrair é que o sistema reacional envolvendo as espécies CH_3OH , CH_2O e CH_3OOCH é bastante complexo, o que explicaria as incertezas ainda existentes a respeito da reação de decomposição do metanol.

2.4 - A REAÇÃO DE SÍNTESE DO METANOL

Nesta parte do capítulo procura-se dar ênfase aos intermediários da reação de síntese do metanol encontrados por

vários autores com diferentes técnicas, sem contudo entrar em muitos detalhes, visto que a síntese do metanol é complicada e seu mecanismo não se pode considerar ainda totalmente elucidado.

O estudo da Co-adsorção de adsorventes e subsequente decomposição térmica dos complexos superficiais formados é uma técnica frequentemente usada para estudar o mecanismo de reações catalíticas. Métodos que utilizam isótopos podem também ser usados para a determinação de certas características do mecanismo de síntese. Outra técnica consiste na captura de intermediários por produtos químicos altamente reativos (por exemplo VEDAGE²⁶ et al. usaram aminas para capturar intermediários do tipo aldeídicos, podendo ser usados também dimetil e dietil sulfato na captura de metóxidos superficiais e formatos).

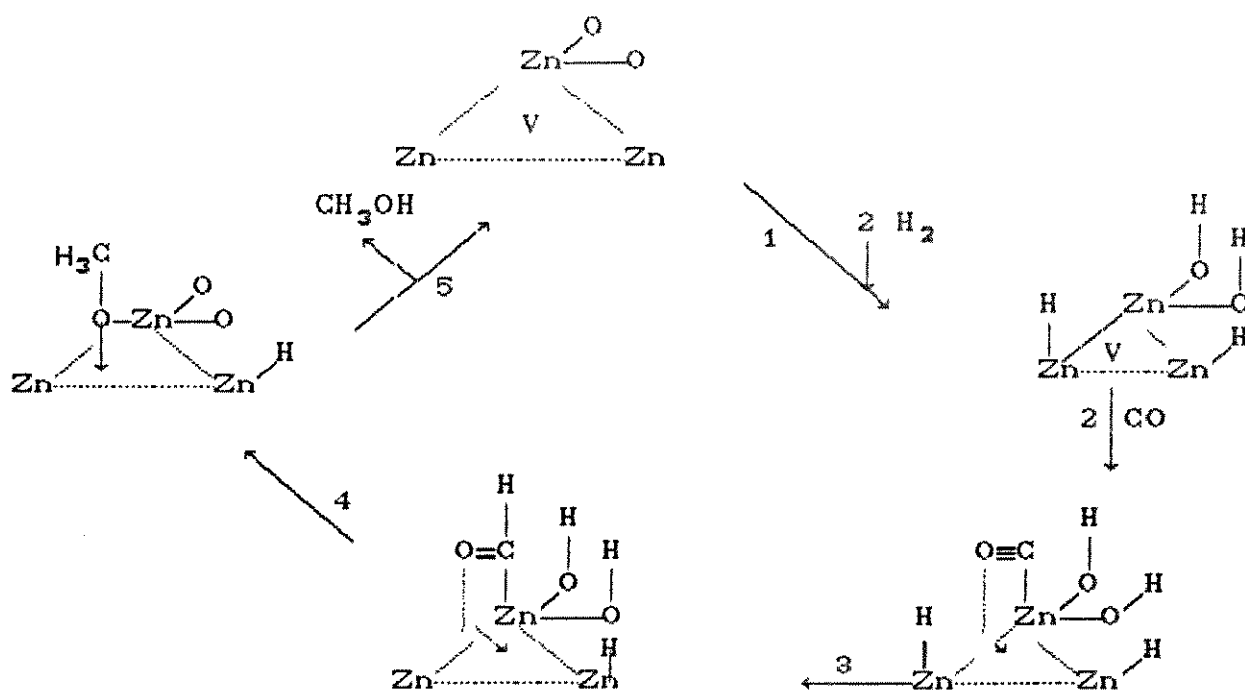
Finalmente, podem ser usados vários métodos espectroscópicos superficiais. Por exemplo, análises superficiais semi-quantitativas podem ser obtidas por espectroscopia de Raios X - fotoelétrons (XPS), espectroscopia de elétrons AUGER (AES), ou pela técnica de espectroscopia de infra vermelho (IR).

Informações adicionais podem ser tiradas tomando como base a mudança da composição dos produtos ou da taxa de reação sob modificações deliberadas do seio do catalisador ou superfícies dopadas (FUDERER-LUTEC⁴⁴ et al.) e também da analogia com o comportamento químico de metal-complexo orgânico (VEDAGE²⁶ et al.).

23

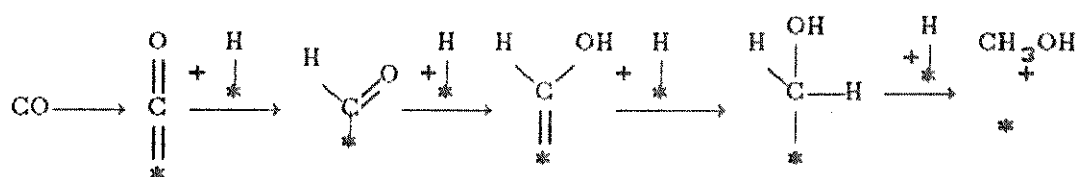
KUNG et al. propuseram um mecanismo de síntese do metanol em catalisadores de zinco no qual se assume que os sítios

ativos são íons do grupo zinco circundados por superfícies vazias de oxigênio denotadas por V, sendo os reagentes principais o CO e H_2 . Através deste mecanismo o oxigênio é assumido interagir com os sítios vazios, ajudando a estabilizar o intermediário superficial. A reação segue por hidrogenação do CO adsorvido por migração de um hidrogênio adsorvido para formar a espécie formil. A hidrogenação do formil então produz o metóxido superficial o qual é hidrogenado para metanol.



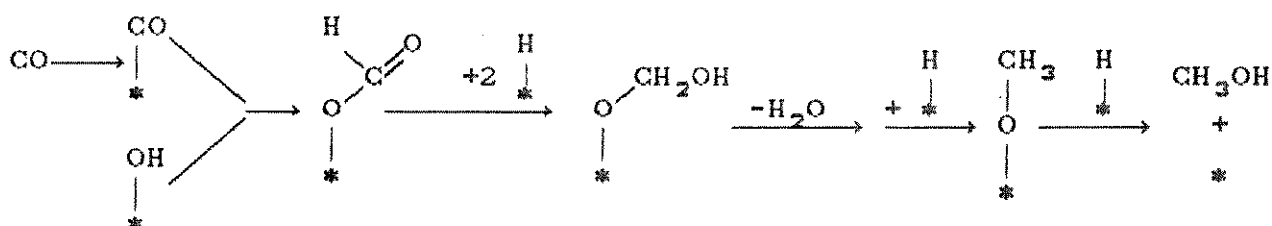
Exemplos de outros mecanismos anteriormente propostos são:

- Mecanismo A (NAGARJUNAM²⁴ et al.):



A reação prossegue por hidrogenações sucessivas do monóxido de carbono para formar intermediários correspondentes.

- Mecanismo B (DELAZARCHE²⁵ et al.):



No mecanismo B a primeira etapa de reação é a inserção de CO no hidroxil superficial para formar formatos superficiais, seguida por subseqüentes hidrogenações e desidratações para formar metóxido superficial e metanol.

A natureza dos intermediários propostos e como eles são ligados à superfície é que diferenciam estes mecanismos. Em particular no mecanismo A, os intermediários propostos ligam à superfície via átomo de carbono enquanto em B a ligação é via átomo de oxigênio.

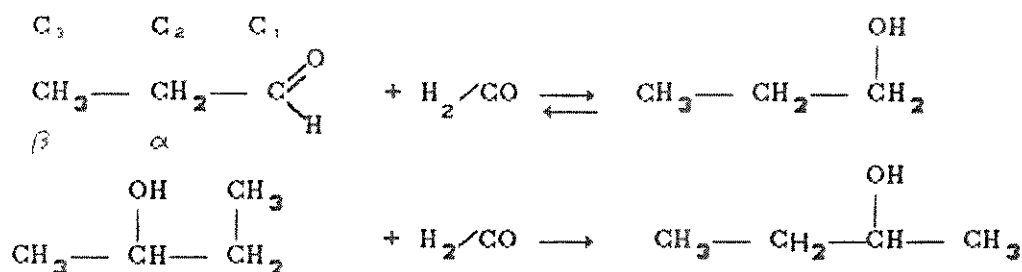
Portanto Kung²³ et al. não concordam nem com o mecanismo A nem com o B, devido ao primeiro não incluir um metóxi

superficial, (uma espécie hidroxycarbênio é proposta) e devido ao segundo envolver a inserção do CO na superfície hidroxil, o que é suportado por poucas evidências.

VEDAGE ²⁶ et al. estudaram a síntese do metanol usando aminas para capturar intermediários superficiais e tentar descobrir os intermediários envolvidos nesta reação. Embora metóxido e formatos superficiais tenham sido identificados por espectroscopia de infravermelho, remoção química e metodologias que estudam isótopos marcados em catalisadores Cu/ZnO e seus derivados, é também proposto que intermediários formil, hidroxycarbenos ou formaldeídos ocupam um papel chave na síntese (KLIER¹). Através deste trabalho os autores também confirmaram que intermediários do tipo aldeído participam da reação. Estudaram também os intermediários reativos envolvidos na formação do metanol a partir de monóxido de carbono e hidrogênio com catalisadores Cu/ZnO. Na presença de aminas, que formam uma ligação altamente eficiente de carbono-nitrogênio, obteve-se a síntese seletiva de aminas metiladas.

As manifestações químicas da presença de aldeídos ou hidroxycarbenóides superficiais podem ser resumidas como segue.

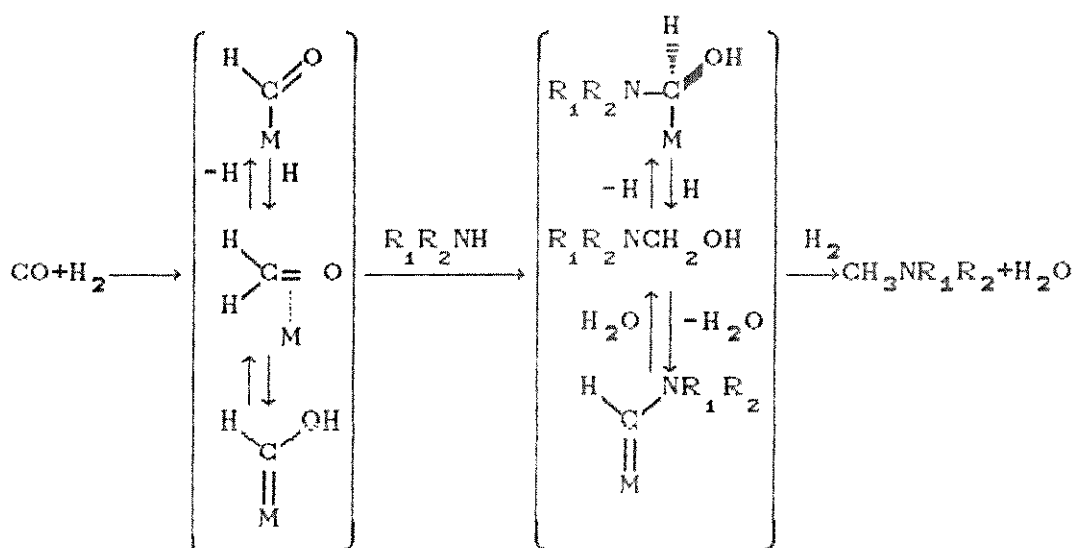
1) Injeção de n-propanol e propanaldeído no gás de síntese CO/H₂ leva à formação de 2-metil 1-propanol enquanto a injeção de 2 propanol produz o 2-butanol, conforme esquematizado a seguir. Estas reações são típicas de reação aldólica na qual o α do aldeído condensa com o β -carbono do propanaldeído ou acetona e o produto é hidrogenado.



(c) Injeção de iodeto de metila produz acetaldeído, indicativo da captura química da espécie formil da reação, conforme:



(cc) As reações entre aminas e intermediários C1 ocorrem a altas taxas, de modo semelhante às discutidas anteriormente. Então, pelas observações dos resultados apresentados e pela analogia entre as reações apresentadas os autores concluem que a síntese do metanol passa por intermediários aldeídicos a saber; Formil, formaldeído adsorvido e seu isômero hidroxicarbeno, que reagem com aminas de um modo similar. Entretanto, através da captura de intermediários pela amina não se pode distinguir quais das tres espécies envolvidas participam da reação ou se todas participam da reação. A seguir estão apresentadas as sequências de reações da metilação, com a representação dos tres intermediários possíveis.



BOWKER²⁷ et al. estudaram o mecanismo da síntese do metanol em catalisadores cobre/óxido de zinco/alumina=60/30/10 utilizando a técnica de espectroscopia de reação a temperatura programada (TPRS) de:

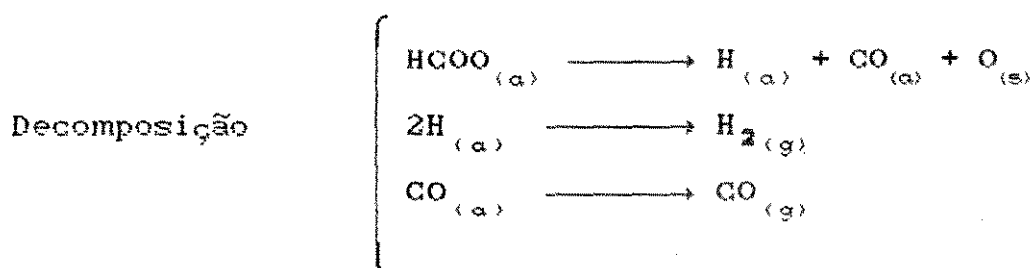
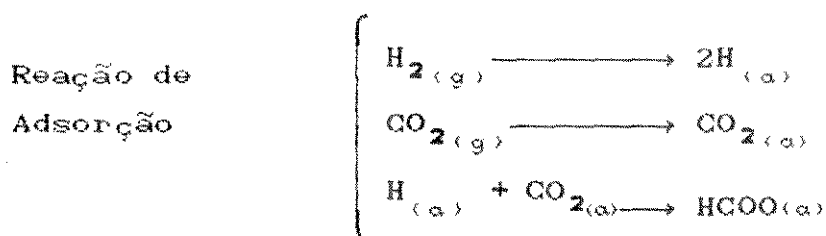
i) formaldeído em catalisadores de cobre policristalino parcialmente oxidado.

ii) Formaldeído em catalisadores a base de zinco.

iii) Metanol em catalisadores de cobre/zinco/alumina.

Chegaram conclusão que um dos possíveis intermediários seria o formato que posteriormente sofreria hidrogenação/hidrogenólise para a formação de metanol. Constataram também que o formato é formado pela co-adsorção de hidrogênio e dióxido de carbono, não sendo encontrado formato na co-adsorção de hidrogênio e monóxido de carbono. Os resultados confirmaram os estudos anteriormente feitos pelos mesmos autores (BOWKER²⁸ et

al.), que estudaram o mecanismo de síntese do metanol em catalisadores de zinco utilizando a mesma técnica, ou seja, espectroscopia de reação a temperatura programada. Neste estudo, mais uma vez o formato foi considerado como o intermediário mais provável. Quando da adsorção do H_2 e CO_2 a temperaturas maiores que 450 K e sob vácuo, chegaram a conclusão que a adsorção se comporta do seguinte modo:



A conclusão que se pode tirar destes trabalhos é que o mecanismo de síntese envolve os mesmos intermediários que a reação de decomposição, como aliás seria de esperar de acordo com o Princípio da Reversibilidade Microscópica.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA INSTALAÇÃO

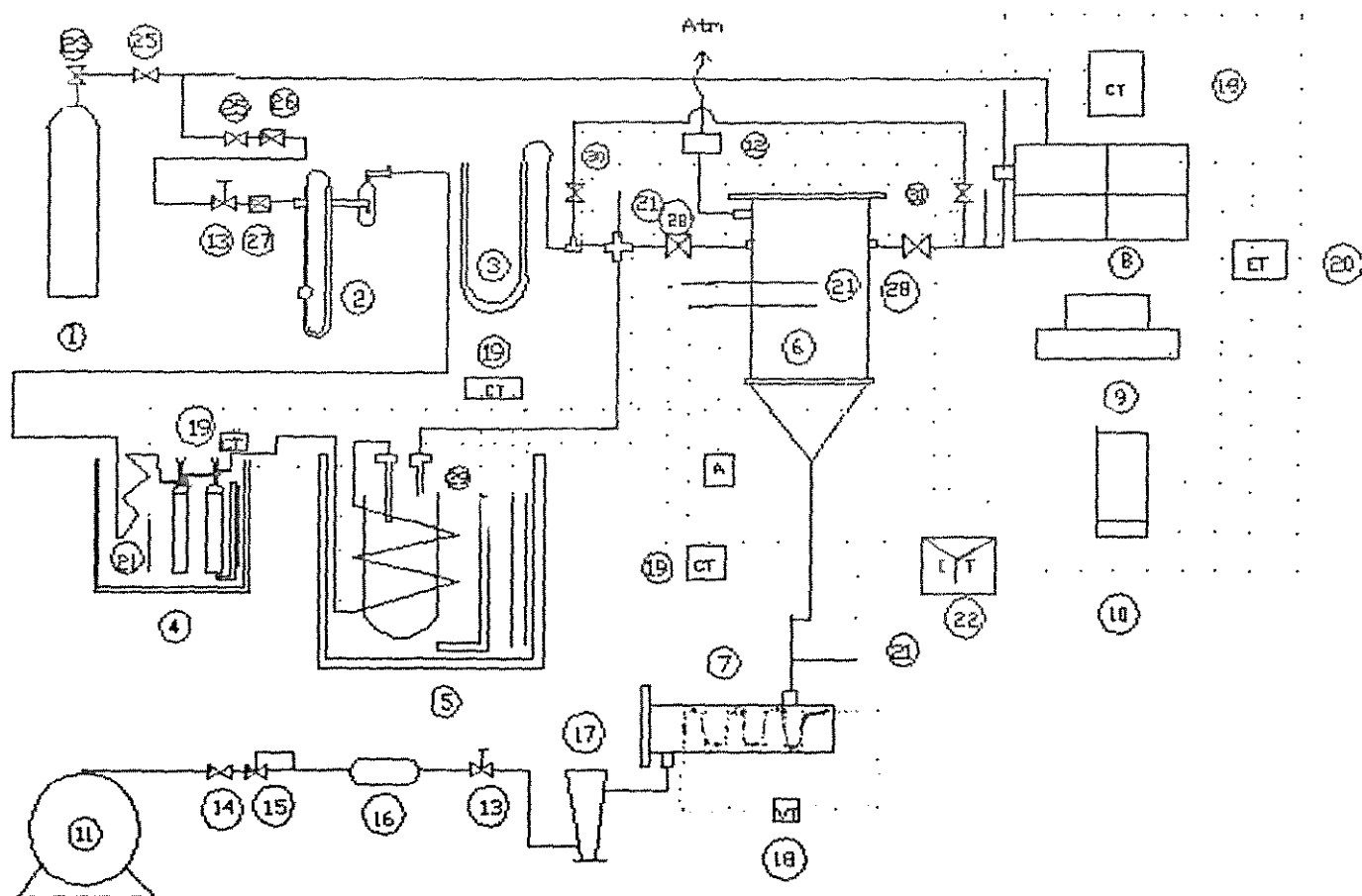
A instalação geral para o estudo da decomposição do metanol está representada esquematicamente na Figura 3.1.

O argônio ultra puro é admitido aos saturadores através de um cilindro. A pressão e a vazão são igualadas pelas válvulas (13) e (27) respectivamente, e a medida da vazão é feita por um medidor capilar de vazão previamente calibrado. O argônio passa pelos saturadores e com isto arrasta o metanol em forma de vapor.

A mistura metanol-argônio atravessa um banho de óleo de silicone, este com uma temperatura sempre maior do que o banho de água. O óleo é aquecido por resistências elétricas de imersão (29) e isolado termicamente por lã de rocha e chapas de alumínio.

Após os saturadores toda a linha é aquecida e um controlador de temperatura da CG de 110 V mantém a temperatura nas condições desejadas (140°C).

A mistura segue para o reator através das válvulas (28) e (28') ou opcionalmente, de acordo com a necessidade, é desviada deste pelas válvulas (30) e (30'), para ser levada ao sistema de análise.



- | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|--|
| 1. Cilindro de Gás | 11. Compressor | 21. Termopares |
| 2. Medidor Capilar de Vazão | 12. Diclone | 22. Indicador de Temperatura |
| 3. Manômetro em U | 13. Válv. Reg. de Pressão | 23. Válv. para Cilindro |
| 4. Saturadores | 14. Válv. Globo | 24. Válv. de Anostrágen |
| 5. Banho de Óleo | 15. Filtro Reg. de Pressão | 25. Válv. de duas Vias |
| 6. Reator | 16. Filtro de Óleo | 26. Válv. de Tres Vias |
| 7. Pré-Aquecedor | 17. Rotâmetro | 27. Válv. Agulha |
| 8. Cronatôgrafia | 18. Regulador de Tensão | 28. 3ª Válv. Abre e Fecha |
| 9. Registrador | 19. Controlador de Temperatura | 29. Resistências Elétricas de Inversão |
| 10. Integrador | 20. Estabilizador de Tensão | 30. 3ª Válv. Abre-Fecha (Desno) |

Figura 3.1 - Esquema Geral da Instalação

O reator está imerso num termostato formado por banho de areia fluidizada. O ar comprimido para a fluidização é fornecido ao sistema por intermédio de um compressor de ar. Além dos acessórios tradicionais de limpeza, o ar comprimido ainda passa por dois purgadores. O ar posteriormente atravessa um manômetro até uma válvula reguladora de vazão acoplada a um rotâmetro OMEL S/A, para posteriormente seguir para o pré-aquecedor de onde é enviado ao banho de areia.

Ligado ao banho termostático está um separador de partículas sólidas (12) cujo o objetivo é devolver o ar limpo para a atmosfera.

Termopares indicadores ligados a um indicador de temperatura IOPE SP G20 C8 estão localizados nos seguintes locais: linha, válvula de amostragem, banho de água, banho de óleo, saída do pré aquecedor de ar e reator.

3.1.1. MEDIDOR CAPILAR DE VAZÃO

O medidor capilar de vazão utilizado na medida de vazão volumétrica de Argônio está representado na Figura 3.2.

O capilar de vidro com diâmetro interno de 0,5 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento é fixado entre dois ramos de um manômetro em "U", também de vidro, através de juntas esféricas e, pinças especiais de metal. Óleo de silicone foi empregado como fluido manométrico.

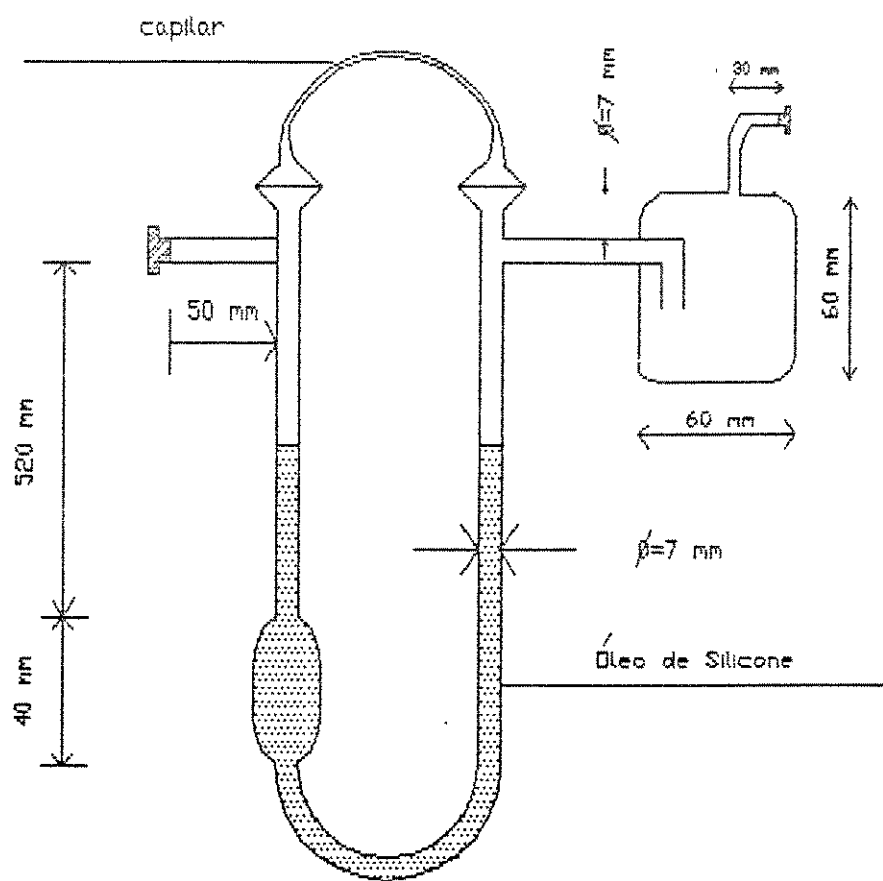


Figura 3.2 - Medidor Capilar de Vazão

A queda de pressão registrada pelo manômetro é função da vazão do argônio que percorre o capilar.

No caso de se ter uma vazão excessiva de gás que possa arrastar o óleo para a linha ou no caso de retorno de metanol da linha, existe um recipiente fechado ligado a um dos ramos do manômetro.

As uniões entre o tubo de aço inox da linha e o tubo de vidro do medidor de vazão foram feitas com uma peça de borracha viton.

O diâmetro e o comprimento do capilar adequado a condições experimentais deste trabalho foram estimados por COBO²⁹ a partir de resultados obtidos por Haines com calibrações feitas com ar em capilares semelhantes.

3.1.2. BANHO TERMOSTÁTICO DE AREIA

Conforme mostrado pela Figura 3.3, banho termostático de areia é constituído por um reservatório cilíndrico em aço inoxidável, com diâmetro interno de 110,3 mm e comprimento de 350,0 mm, com base cônica, dentro do qual se encontra o reator.

Nas extremidades superior e inferior do cilindro encontram-se duas flanges vedadas por juntas de amianto grafitado. A flange superior permite a troca do reator e do leito de areia com facilidade. A flange inferior contém uma placa metálica com orifícios de diâmetro igual a 0,75 mm, cuja a finalidade é suportar o leito de areia e garantir sua fluidização.

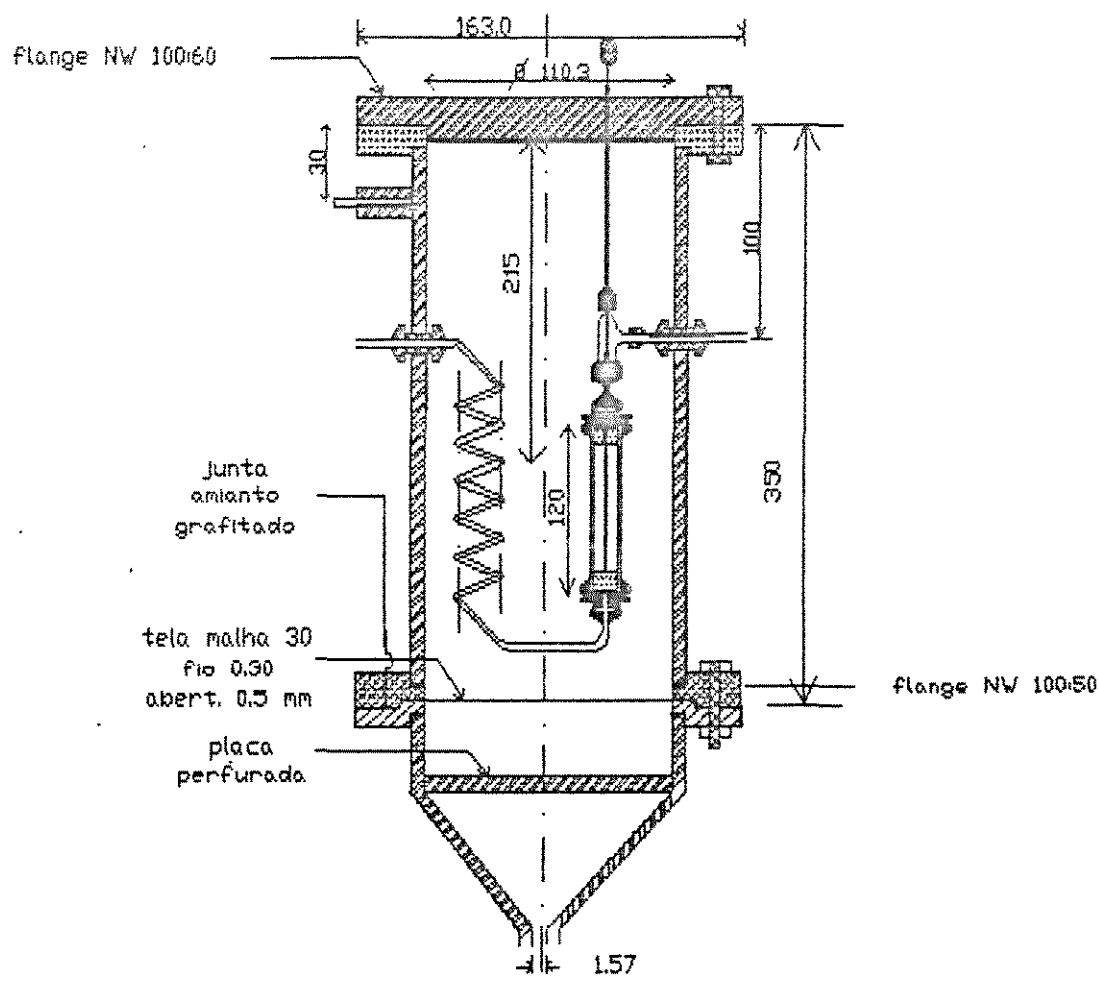


Figura 3.3 - Montagem do Reator com o Banho Termostático

A fluidização do leito é feita com o ar comprimido, com uma vazão volumétrica de 30 ml/min, que passou anteriormente pelo pré-aquecedor. O ar é introduzido na extremidade inferior da base cônica, passando pelo distribuidor de ar e depois para todo o cilindro.

O aquecimento do banho termostático é feito também por dois aquecedores elétricos do tipo coleira, com diâmetro igual ao do tubo cilíndrico e altura de 215,0 mm, fabricadas pela SIMATEC EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA., em aço inoxidável com resistências internas de ferro-constantan, potência elétrica de 500 W cada, e tensão de 220 V, isoladas eletricamente com mica.

Um termopar de ferro-constantan está colocado na lateral do banho por meio de um poço metálico de aço inoxidável para impedir o efeito abrasivo do leito fluidizado sobre o termopar e este está ligado a um controlador de temperatura da ENGRO série 6000. Um outro termopar está localizado diretamente no reator através de um poço de aço inoxidável acoplado a um medidor digital de temperatura.

O isolamento térmico é feito com mantas de lã de rocha sobrepostas envoltas com chapas de alumínio corrugadas.

3.1.3. REATOR

Conforme mostra a Fig. 3.4, o reator é constituído de uma serpentina e o reator propriamente dito.

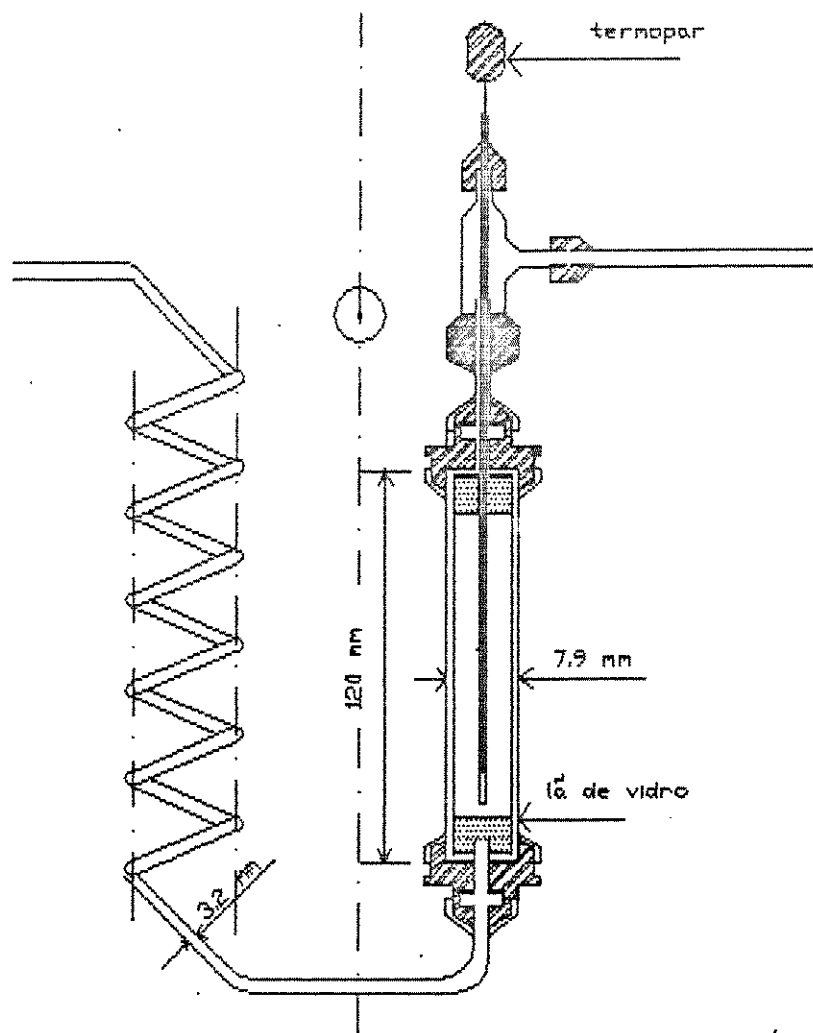


Figura 3.4 - Esquema do Reator com Serpentina do Pré-Aquecimento

O reator é constituído por um tubo de aço inoxidável de diâmetro 5/16" e comprimento igual a 120 mm. O volume útil do reator depende da quantidade do catalisador utilizado.

Para se medir a temperatura local de reação foi construído um poço, situado na região central do reator, de aço inox de 1/8" de diâmetro e 86,4 mm de comprimento, no qual foi inserido um termopar. O termopar está ligado a um indicador de temperatura IOPE-SP-G20 C8.

Para evitar o arraste de partículas e suportar o leito catalítico, são colocados lã de vidro e peneiras nas extremidades do reator, sendo que estes materiais comprovadamente não interferem na reação.

Ligada ao reator se encontra uma serpentina de aço inox com 1/8" de diâmetro, que tem por finalidade de conduzir a alimentação ao reator, propiciando assim um tempo de contato maior entre a mistura reagente e o banho termostático de areia e consequentemente pré-aquecimento dos reagentes.

O objetivo do banho de areia é o de se conseguir que a reação ocorra isotermicamente. Fazendo uma leitura da variação de temperatura entre as extremidades, notou-se que em 66,2 mm de leito catalítico e com 403,1 mg de catalisador havia uma variação de 3°C.

3.1.4. SATURADORES

Conforme mostrado na Figura 3.5, os saturadores são em número de dois, constituídos de vidro pyrex, imersos em um banho de água da FANEN de 110 V.

Antes dos saturadores existe uma serpentina de aço inox de 1/8" de diâmetro submerso no banho de água a fim de que o argônio chegue aos saturadores à temperatura do banho.

As uniões entre o tubo de aço inox da linha e o tubo de vidro de saturador foram feitas com ajuda de O'rings para vedação e uniões de metal.

Como gás de arraste foi escolhido o Argônio, para evitar interferências na análise dos produtos. Assim, por exemplo, o nitrogênio interfere na análise dos produtos pois possui um pico muito alongado que iria sobrepor-se ao pico do monóxido de carbono.

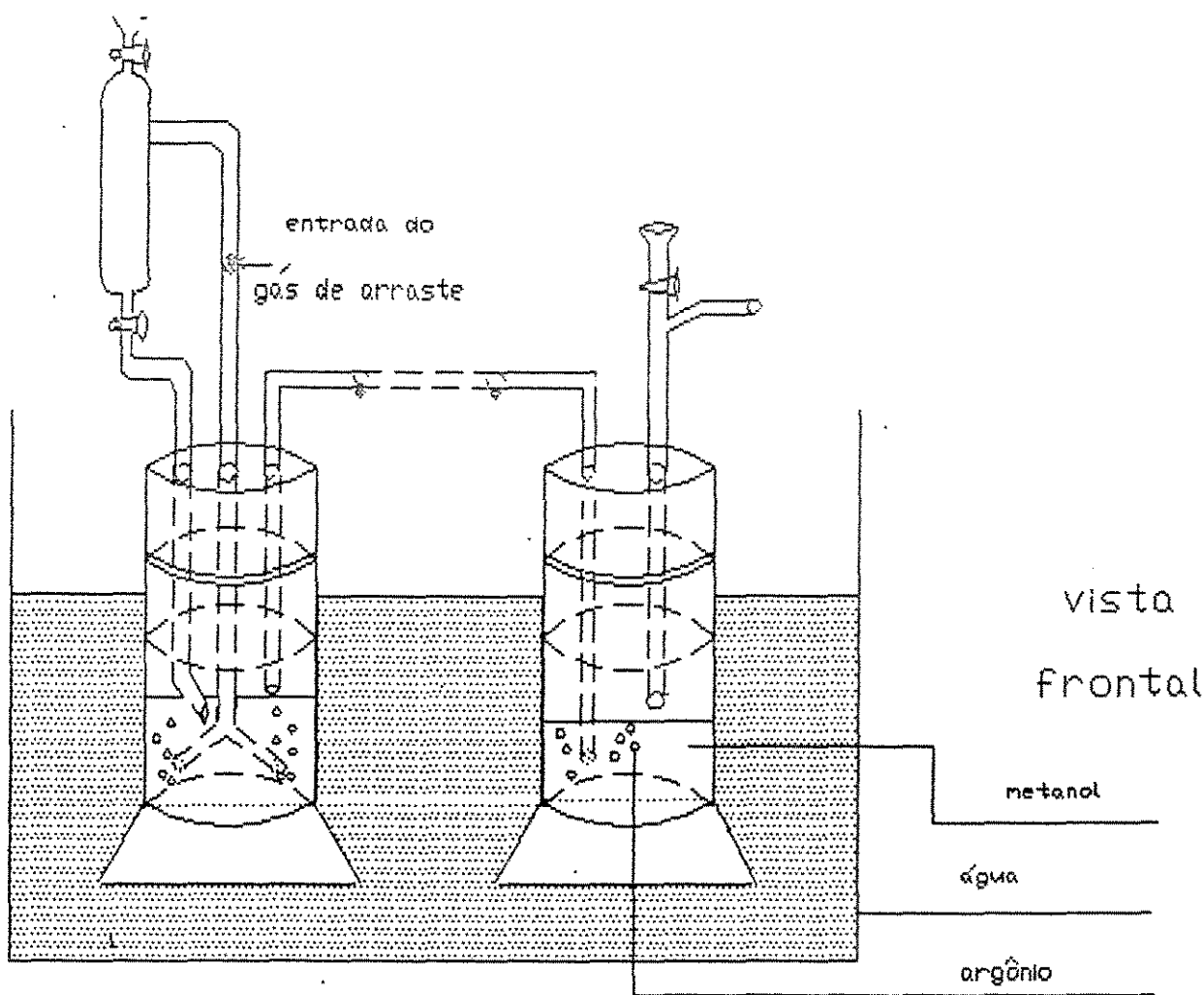


Figura: 3.5 Saturadores

3.1.5. PRÉ AQUECEDOR DE AR

Como esquematizado na Figura 3.6 o pré-aquecedor é constituído de dois tubos concêntricos, o externo com diâmetro interno de 50 mm e comprimento 380 mm, e o interno constituído de um tubo refratário com diâmetro externo de 40 mm, envolto por uma resistência elétrica espiralada de fio de níquel-cromo, com 49,3 Ohms controlado por um auto transformador AUJE de 220 V.

O cilindro refratário é centralizado dentro do tubo de aço, por meio de uma haste rosqueada, presa às extremidades do tubo, impedindo o contato direto da resistência elétrica com a parede interna do tubo.

O ar comprimido entra pela lateral do tubo externo e fica em contato direto com a resistência aquecida. A entrada e a saída estão espaçados entre si por 260 mm.

A resistência elétrica que envolve o refratário deixa o interior de pré-aquecedor por meio de dois orifícios espaçados entre si de 2,5 cm existentes na extremidade flangeada do tubo. A flange tem por finalidade permitir a troca de resistência.

A leitura da temperatura do ar que sai do pré-aquecedor é feita com um termopar de ferro-constantan, localizado na saída, conectado a um indicador de temperatura.

A perda de calor é evitada com o uso de várias camadas de lã de rocha envolto em chapas de alumínio corrugados.

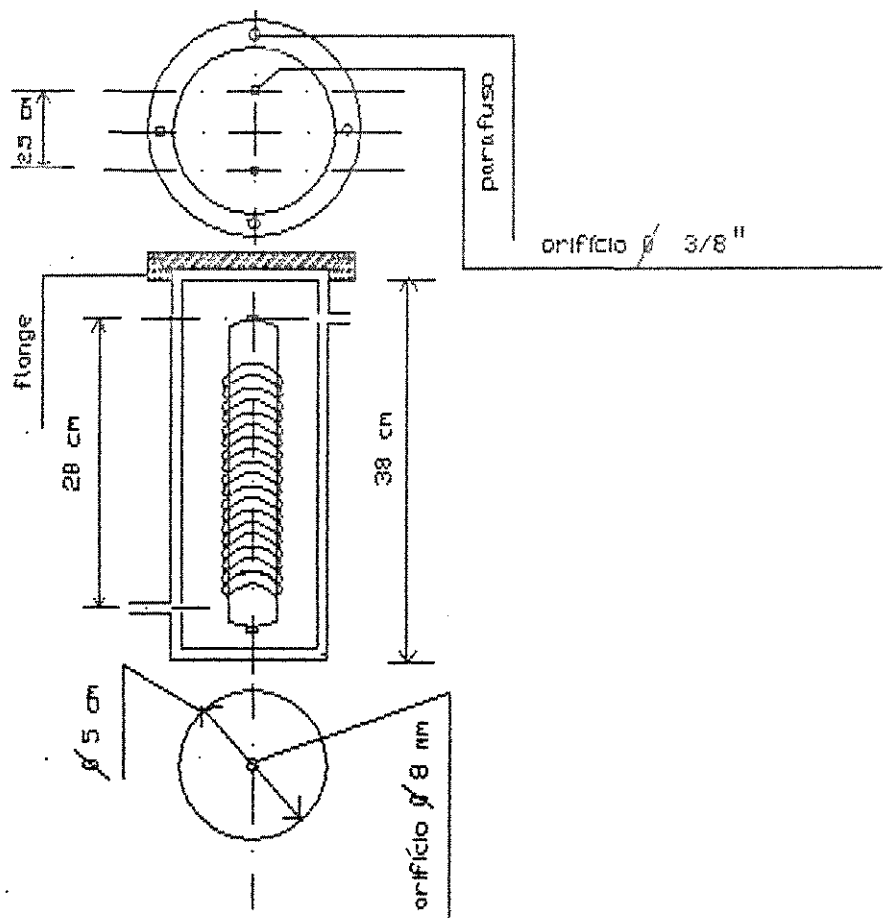


Figura 3.6 - Pré-Aquecedor de Ar

3.1.6. SISTEMA DE ANALISE

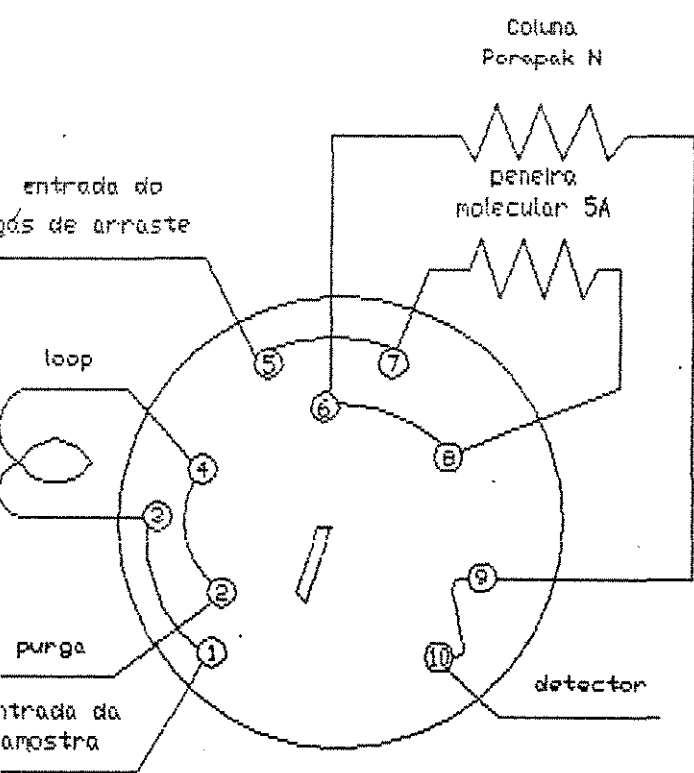
Os produtos da reação são analisados em um cromatógrafo CG 3537 equipado com detetor de condutividade térmica e coluna de Porapak N em série com Peneira Molecular.

O sistema de análise é mostrado esquematicamente na Figura 3.7. A coluna Porapak N tem o diâmetro interno de 1/8" e 1,8 m de comprimento em série com a peneira molecular 5A com comprimento de 3 m com mesh 80 a 100. A válvula é de 10 vias equipado com reversão. Visto que a reação é complexa e que podem ser gerados vários produtos, este sistema foi feito para que se possa teoricamente identificar todos os produtos da reação constantes na literatura.

Os gases mais densos são separados na PORAPAK e os gases mais leves são separados na Peneira Molecular. O sistema é feito com reversão, pois os gases mais densos ficariam retidos na PORAPAK N, por que caso houvesse a presença de água e dióxido de carbono, estes poderiam desativar a Peneira Molecular.

O gás de arraste argônio tem uma vazão baixa para permitir a separação dos gases mais leves. O nitrogênio e o hélio não podem ser usados como gases de arraste; O primeiro porque perde a sensibilidade na determinação do CO pois existe pouca diferença de condutividade térmica entre ambos; O segundo porque o hidrogênio aparece com o pico inverso já que a condutividade térmica do hidrogênio é maior que a do hélio.

posição 1: início



posição 2: injeção

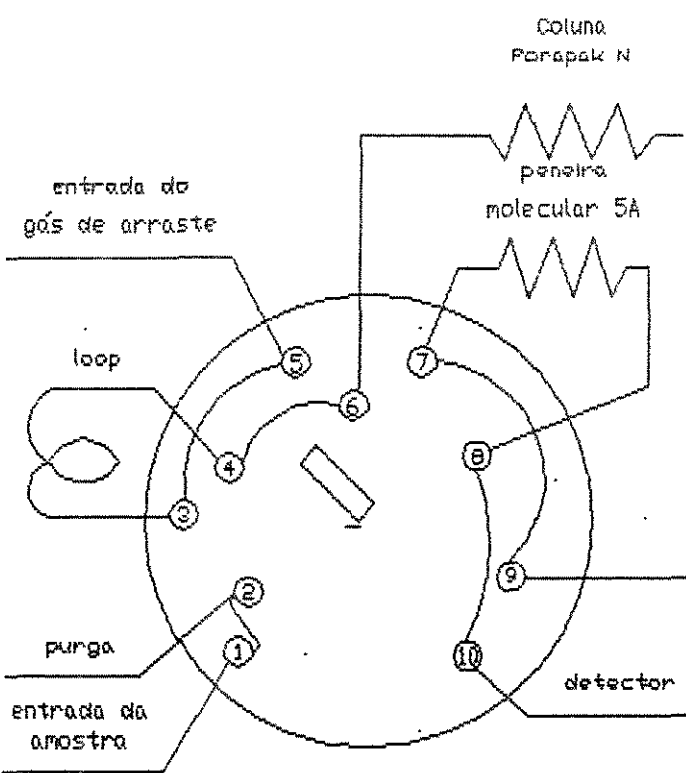


Figura 3.7: Válvula de Injeção de 10 Vias com Reversão

Foram feitos vários outros arranjos de colunas mas nenhum se mostrou eficiente. Experiências feitas com a PORAPAK N (1,8" de diâmetro e 3m de comprimento) e a PORAPAK Q (3m de comprimento e 1/8" de diâmetro) separadamente, mostraram-se pouco eficientes na separação do H_2 do CO, tendo uma leve separação destes, na segunda coluna. Quanto ao formaldeído e água na PORAPAK N ocorreu uma boa separação, o mesmo não ocorrendo com a PORAPAK Q.

SHUCHARDT³² fez a separação dos gases que continham H_2 , CO, CO_2 e outros gases com uma PORAPAK Q de 6m de comprimento, com uma vazão do gás de arraste em torno de 20 ml/min e temperatura da coluna em 40°C. Segundo o mesmo, é possível separar estes gases, com mais de 4,5m de comprimento desta mesma coluna. Como não se dispunha de 2 colunas PORAPAK Q, conectou-se a PORAPAK N com a PORAPAK Q para aumentar o comprimento mas isso não influiu em nada na separação dos gases mais leves, além do que, com o aumento da coluna e da baixa vazão, prejudicou-se ainda mais a separação do formaldeído da água.

A peneira molecular mostrou-se excelente na separação dos gases H_2 e CO, tendo contudo o inconveniente de reter H_2O e os demais gases pesados e principalmente com o tempo, esta ser desativada pelo CO_2 . Então, fez-se experiência com a PORAPAK Q em série com a Peneira Molecular equipado com reversão pois, pelo visto anteriormente a PORAPAK Q já apresentava alguma separação do H_2 do CO e consequentemente a Peneira Molecular acabaria de separar estas substâncias. Mais uma vez o sistema

apresentou problemas, devido não permitir a separação do formaldeído da água. Tentou-se fazer uso também de uma análise isotérmica, em que se colocava uma coluna à temperatura ambiente e a outra instalada no cromatógrafo, também não mostrou um bom resultado.

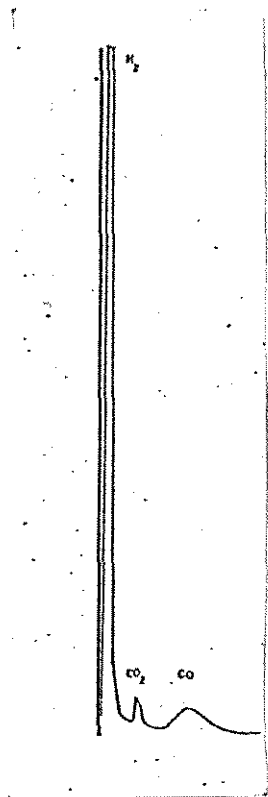
Tentou-se também o uso do Programador Linear de Temperatura (PLT) e a programação manual mas, ambos se mostraram insatisfatórios, pois durante a programação é difícil de se manter a linha base.

Então optou-se pelo seguinte procedimento: com a reação em estado estacionário faz-se uma análise a baixas temperaturas (ambiente) para identificar os gases leves que poderiam ser obtidos tais como o H_2 , CO e CO_2 e uma outra análise a altas temperaturas para identificar os outros produtos. Caso não houvesse a presença de CO_2 a análise poderia ser feita isotermicamente a temperatura mais elevadas. Então, num caso em que estivessem presentes todos os gases, o procedimento de análise seria o seguinte: a mistura de gases é introduzida na coluna PORAPAK N, que reteria o CO_2 , CH_3OH , CH_2O , CH_3OOCH e a mistura contendo H_2 , CO e CH_4 passa para a coluna 2. Nesse ponto a válvula é acionada e a posição das colunas é invertida. Como veremos mais adiante, no presente trabalho só foram encontrados o H_2 , CO, CH_2O e CH_3OOCH . As condições usadas na análise cromatográfica estão resumidas na Tabela 3.1.

Gás de Arraste	Argônio
Velocidade do Gás de Arraste	20 ml/min
Coluna	PORAPAK N em Série com a PENEIRA MOLECULAR
Tempo de Reversão	3 min 20 s
Temp. do Vaporizador	140°C
Atenuação	X 2
Velocidade do Papel	0,25"/ min
Temp. da Valvula de Amostragem	140°C
Temp. do Detetor	175°C
Temp. da Coluna	Isotérmico a temp. Amb. Isotérmico a 90°C

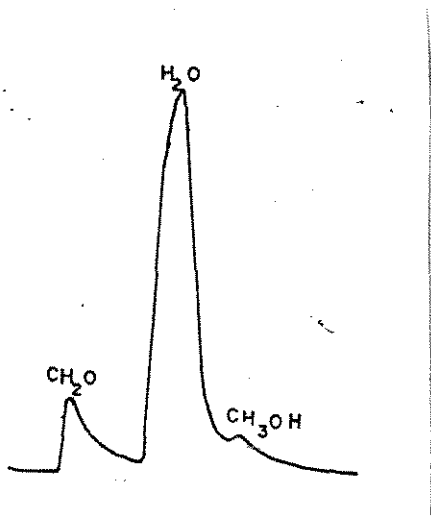
Tabela 3.1 - Condições cromatográficas.

Para uma melhor visualização foram colocados os cromatogramas de separação das misturas H_2 , CO_2 e CO (Figura 3.8) e também da mistura CH_2O , CH_3OH e H_2O (Figura 3.9), todos são testes em branco e posteriormente os resultados obtidos da reação em que a temperatura da coluna se manteve isotérmicamente a temperatura ambiente (Figura 3.10) e a 90°C (Figura 3.11), todos com seus respectivos tempos de retenção.



Rt	Substância
428	H ₂
579	CO ₂
856	CO

Figura 3.8 - Cromatograma do H₂, CO₂ e CO.



Rt	Substância
716	CH ₂ O
1120	H ₂ O
1505	CH ₃ OH

Figura 3.9 - Cromatograma do CH₂O, H₂O e CH₃OH

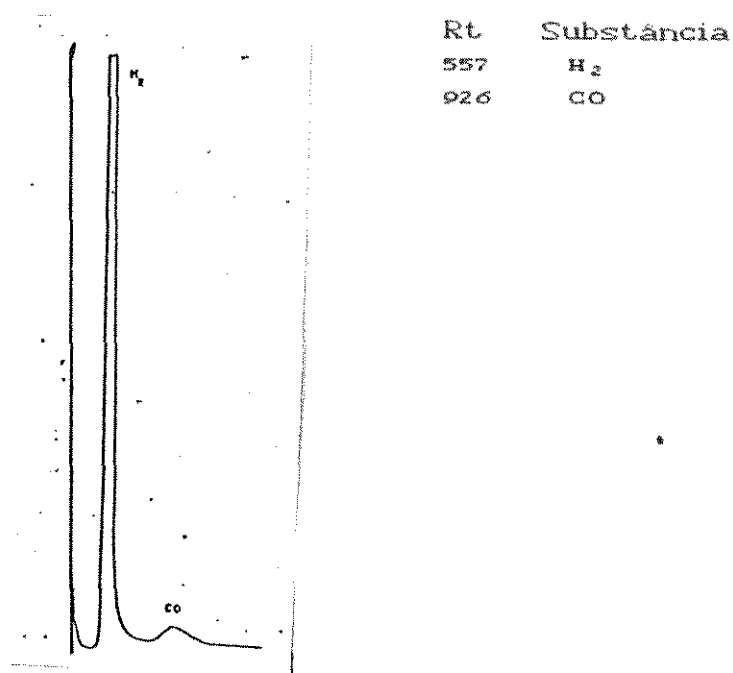


Figura 3.10 - Cromatograma da Reação (coluna a Temperatura Ambiente).
Temperatura de Reação = 305 °C.

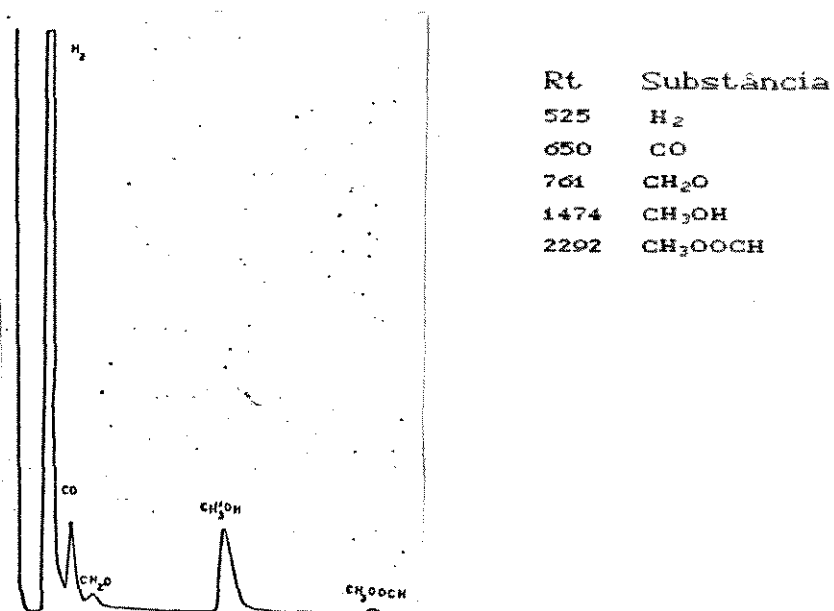


Figura 3.11 - Cromatograma da Reação (Coluna a 90°C)
Temperatura de Reação = 305 °C.

Para relacionar as áreas dos picos dos cromatogramas com as concentrações dos gases, foram construídas curvas de calibração (concentração do gás em função da área do pico) para cada um dos possíveis componentes da reação.

Os valores dos fatores de correção da área apresentados neste trabalho são fatores absolutos, e foram determinados a partir de misturas conhecidas. A densidade dos líquidos foi determinada por meio de um picnômetro e posteriormente comparada com a literatura. No caso dos gases considerou-se como gases ideais. Feito isso, pode-se determinar os fatores de massa e molar para cada substância em questão. Os fatores são apresentados no Anexo 3 e os resultados são resumidos na Tabela 3.2.

No caso de líquidos, a amostra conhecida foi injetada no cromatógrafo por meio de seringa, variando o volume injetado.

No caso de gases, misturas padrão foram injetadas por intermédio da válvula de amostragem com volume fixo de 1 ml, ou seja, varia-se a concentração do gás mantendo-se constante o volume injetado (ao contrário do que ocorre com os líquidos). Os cilindros usados são: H_2 , CO, CO_2 ; H_2 , N_2 e H_2 puro. No caso dos gases CO e CO_2 , a partir do fator do hidrogênio e as concentrações do gases conhecidos, poder-se-ia obter os fatores de correção respectivos, com auxílio da fórmula $Y = f_i A_i / \sum (f_i A_i)$.

No caso do dimetil-éter, um gás (ponto de ebulição = -23.7 ver PERRY⁶¹) que não se encontrava disponível e cuja aquisição seria inviável, partiu-se então, para sua síntese.

Tentou-se fazer uma desidratação em fase líquida por

intermédio do ácido sulfúrico e aquecimento com ajuda de um condensador de reciclo total (VOGEL⁵³), não obtendo-se bons resultados, pois havia o arraste tanto do metanol e ácido sulfúrico, além do mais era de difícil injeção.

Então partiu-se para a obtenção do dimetil-éter por desidratação catalítica do metanol em presença da alumina (SOMA²¹, COBO²⁹ e AQUINO³⁰). A alumina foi secada e pré ativada a 500°C por 4 horas em um forno elétrico em atmosfera oxidante. Seguiu-se então a ativação final do catalisador no reator passando o gás argônio por 1 hora a 250°C. Na reação a temperatura do reator foi variada de 130-260°C e a temperatura do saturador era de 50°C com uma vazão do gás de arraste a 30 ml/min. Os produtos da reação eram a H₂O e o dimetil-éter.

A identificação dos componentes na mistura é feita através de um cromatograma exploratório, contendo o tempo de retenção e a área dos picos correspondentes a cada componente.

Substâncias	Fatores Absolutos em Moles
Hidrogênio	1,82501E-11
Monóxido de Carbono	1,68229E-10
Metil Formato	2,34519E-10
Formaldeído	5,17577E-10
Metanol	1,9624 E-10

Tabela 3.2 - Fatores de Conversão Molares (absolutos)

3.2. O CATALISADOR

O binário Cu 30%/ZnO 70% foi preparado a partir de soluções 1M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, co-precipitação com uma solução 1M Na_2CO_3 à uma temperatura de 85-90°C. A adição do carbonato se faz aos poucos, com uma bureta, até um ph em torno de 6,8 a 7,0. O precipitado é filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e secado. Posteriormente calcina-se a temperatura de 350°C por 5 hs em atmosfera oxidante.

Para realizar a ativação do catalisador era utilizada a própria instalação experimental. O reator era carregado com a quantidade do catalisador desejado, aquecia-se o reator até uma temperatura de 250°C, com circulação de N_2 para evitar a sinterização do catalisador, após o qual o N_2 era trocado pela mistura redutora de 2% de H_2 em N_2 com vazão de 30 ml/min durante 15 hs., após fazia o resfriamento do leito com circulação do gás Argônio. Este processo durava proximadamente 19 hs, tempo ao fim do qual de acordo com NASCIMENTO³¹ e RUGGERI³⁸ o catalisador estaria ativado. Tentou-se seguir a ativação através de análise cromatográfica, não se obtendo contudo um resultado conclusivo.

3.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Antes de se começar a coletar os dados cinéticos é necessário tomar precauções visando minimizar os efeitos difusivos e evitar gradientes de temperatura no leito catalítico.

Os gradientes de temperatura foram minimizado através do controle adequado da temperatura e o uso de reatores de pequeno diâmetro, mergulhados no banho com areia fluidizada, como foi descrito anteriormente.

Para testar a eventual presença de efeitos difusivos foram feitas duas experiências, a diferentes velocidades do gás, com as quantidades do catalisador ajustadas para manter W/F_0 constantes (HILL⁶⁰ e CIOLA⁶²). Não foi constatado nenhum efeito difusivo, pois as duas experiências levaram a conversões iguais dentro dos limites do erro experimental. Os efeitos difusivos são minimizados pelo emprego de altas velocidades do gás no leito catalítico.

Os dados cinéticos foram obtidos com o reator carregado com 600 mg de catalisador. No período de aquecimento do reator até a temperatura desejada, circula-se o gás argônio para evitar eventuais sobreaquecimentos e fazer uma limpeza da superfície do catalisador, eliminando substâncias adsorvidas em testes anteriores. Chegando à temperatura desejada, introduz-se a mistura reagente, isto é, metanol e o gás de arraste argônio, esperando-se 1h para se atingir o regime permanente e dar início à coleta de dados.

A concentração da mistura reagente à entrada do reator é obtida curto circuitando o reator, após o que se passava a mistura reagente no reator. Os resultados para cada série de

experimentos foram obtidos mantendo-se a concentração inicial do metanol e variando-se a temperatura do reator.

Os dados cinéticos foram obtidos na faixa de temperatura do reator de 215-305°C (visto que, segundo HERMAN³ et al. acima de 300°C pode ocorrer desativação por choques térmicos), variando-se de 15 em 15°C num total de sete temperaturas diferentes e três concentrações iniciais de metanol. Estas foram obtidas mantendo-se a vazão do gás de arraste constante e variando-se a temperatura do banho. Neste caso as temperaturas do saturador são 45, 50, 55°C com as concentrações iniciais sendo 2,005 E-5, 2,370 E-5 e 3,329 E -5 moles/ml, respectivamente. A coleta era feita a pressão atmosférica.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO CATALISADOR

Maiores detalhes a respeito da caracterização estão contidas no Anexo I. Aqui são resumidos apenas os resultados obtidos.

3.4.1 AREA SUPERFICIAL (BET)

Catalisador	Área Superficial encontrada (m ² /g)	NASCIMENTO ³¹ m ² /g
CuO/ZnO 30/70	22,7	24

3.4.2 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

	TEMPERATURA °C
Início da Redução	180
Faixa Ótima de Redução	237-254
Fim da Redução	> 270

Estes dados vem corroborar com as informações da literatura, pois todos os autores fazem a redução deste catalisador na faixa de 220 a 250°C. Após duas horas de redução 33% do catalisador está reduzido.

3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os compostos encontrados por meio de difração de Raios X sobre o catalisador calcinado são ZnO e CuO (cobre II), o que confirma as observações feitas por Klier² e Herman³.

3.4.4 INFRA-VERMELHO

Através da análise por infra-vermelho descobriram-se resquícios de água, provavelmente intrínseca do catalisador, pois as frequências de vibrações da H₂O ocorrem próximas de 3700 cm⁻¹ no caso da vibração de estiramento e 1600 cm⁻¹ no caso de vibração de deformação.

3.4.5 ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS

(ESCA)

A amostra acusou a presença de dois elementos: O Cu na forma de Cu_2O e o Zn na forma de ZnO ; nenhuma impurezas tais como S, Cl, Na e Ca, foram encontrados. Esta análise foi feita com o catalisador calcinado a atmosfera inerte.

3.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como um dos objetivos do trabalho é um estudo qualitativo da reação, para uma melhor compreensão do seu mecanismo, os resultados são colocados tanto sob a forma de tabelas como em termos gráficos. As figuras 3.8, 3.9 e 3.10 mostram a conversão do CH_3OH ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$) e o rendimento (Y_i) dos produtos CH_2O , CO , CH_3OOCH e H_2 em função da temperatura de reação. Nas figuras 3.11, 3.12 e 3.13 são colocados o rendimento dos produtos contra a variação de conversão do metanol. O rendimento é definido como a concentração de saída dos produtos dividido pela concentração inicial do CH_3OH e a conversão é definida como a quantidade de metanol que realmente reagiu sobre a quantidade inicial do metanol. Nas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 são colocadas os resultados obtidos da decomposição do metanol relacionados com as figuras acima citadas.

Temperatura de Reação °C	X _{CH₃OH}	Y _{H₂}	Y _{CH₂O}	Y _{CO}	Y _{CH₃OOCH}
215	16,36	6,80		0,19	1,74
230	29,78	8,532		1,00	2,52
260	49,43	14,14		4,02	3,16
275	60,54	17,72	2,58	6,63	4,17
290	65,81	21,98	4,33	9,45	4,56
305	74,46	30,98	10,22	14,61	4,19

Figura 3.3 - Temperatura do banho de Água= 45°C

Temperatura de Reação °C	X _{CH₃OH}	Y _{H₂}	Y _{CH₂O}	Y _{CO}	Y _{CH₃OOCH}
215	13,12	1,39			
230	17,64	2,28			
245	26,41	3,95		0,54	1,34
260	38,40	6,99		1,13	2,31
275	49,54	11,36		3,05	3,17
290	61,84	17,84	3,61	6,97	2,97
305	70,31	23,76	6,05	10,19	2,33

Figura 3.5 - Temperatura do banho de Água=50°C

Temperatura de Reação °C	X _{CH₃OH}	Y _{H₂}	Y _{CH₂O}	Y _{CO}	Y _{CH₃OOCH}
215	7,71	1,32			
230	13,55	2,46			
245	19,15	3,65		0,37	1,39
260	26,87	9,86		1,17	2,24
275	46,86	15,71		2,45	3,14
290	52,21	22,09	3,03	5,75	3,47
305	62,93	37,68	6,50	9,16	2,95

Tabela 3.6 - Temperatura do Banho de Água=55°C

FIGURA 3.8 - TEMPERATURA DO BANHO DE ÁGUA = 45 °C

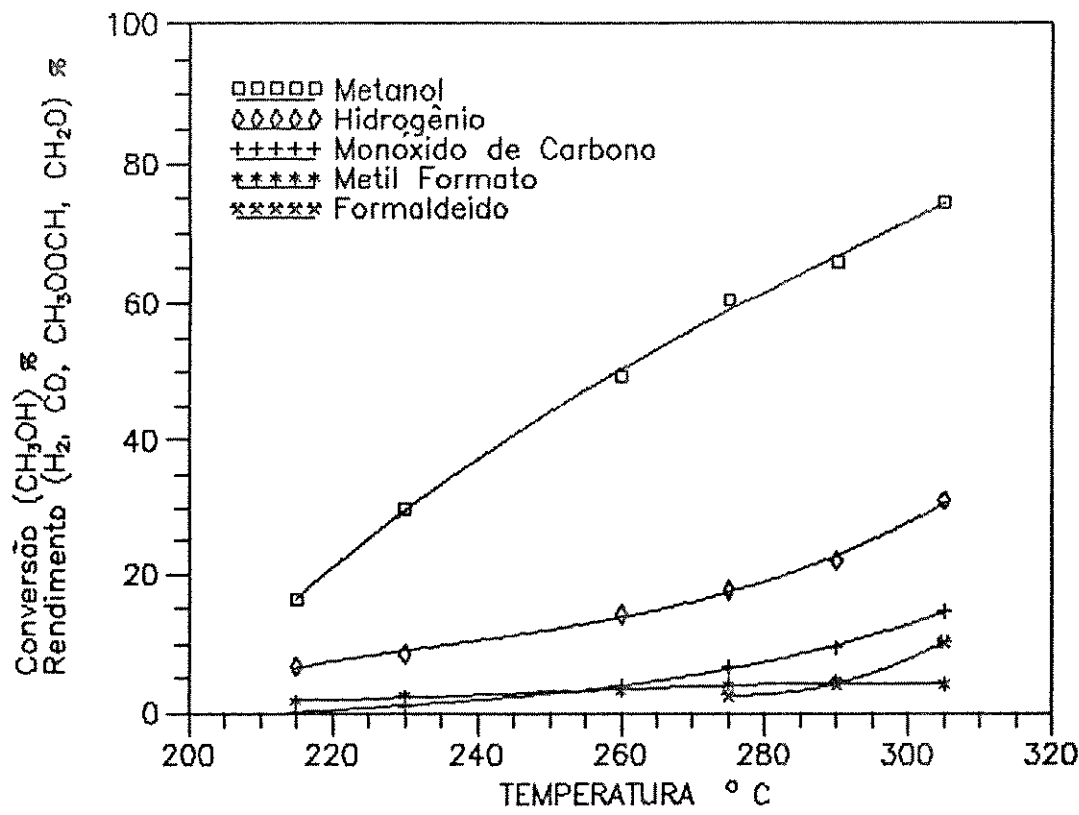


FIGURA 3.9 – TEMPERATURA DO BANHO
DE ÁGUA = 50 °C

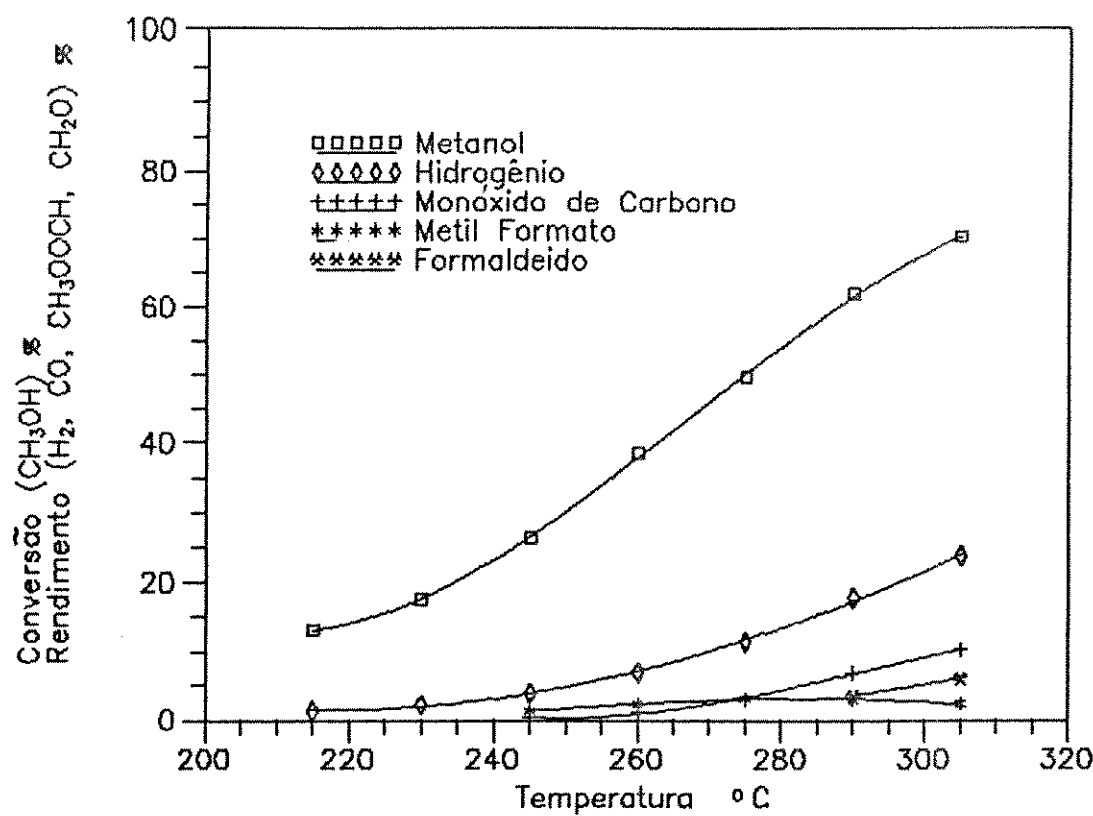


FIGURA 3.10 – TEMPERATURA DO BANHO
DE ÁGUA = 55 °C

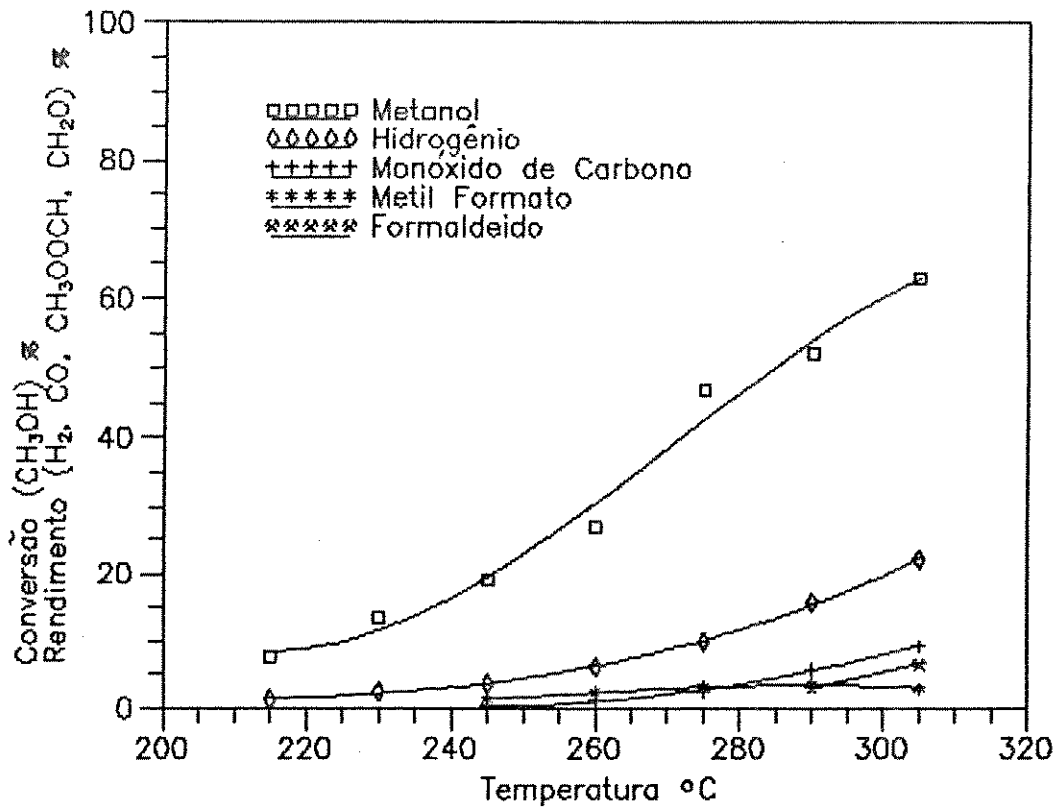


FIGURA 3.11 - TEMPERATURA DO BANHO DE AGUA = 45°C

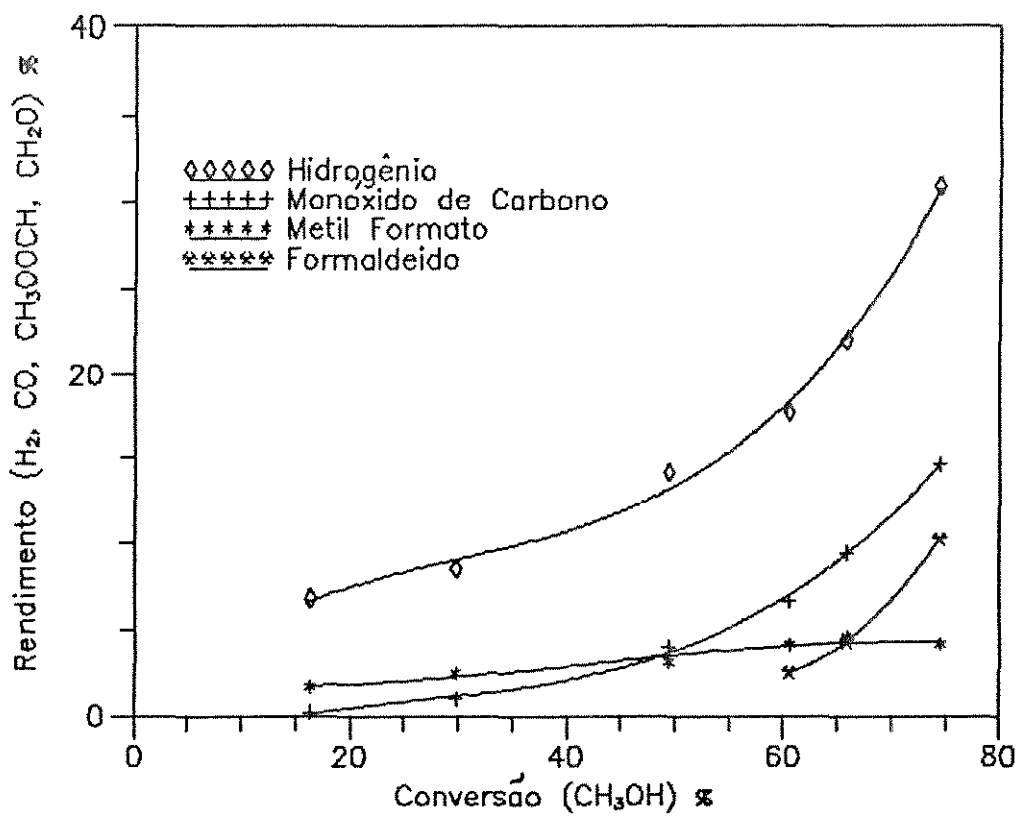


FIGURA 3.12 - TEMPERATURA DO BANHO
DE ÁGUA = 50 °C

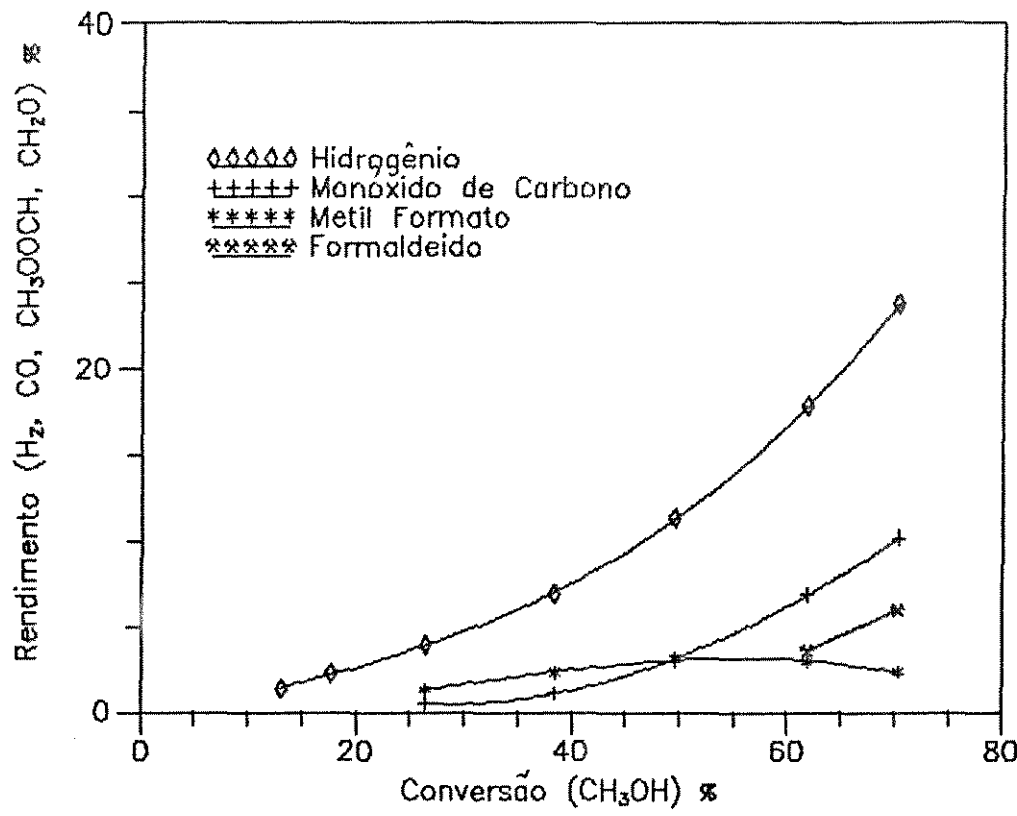
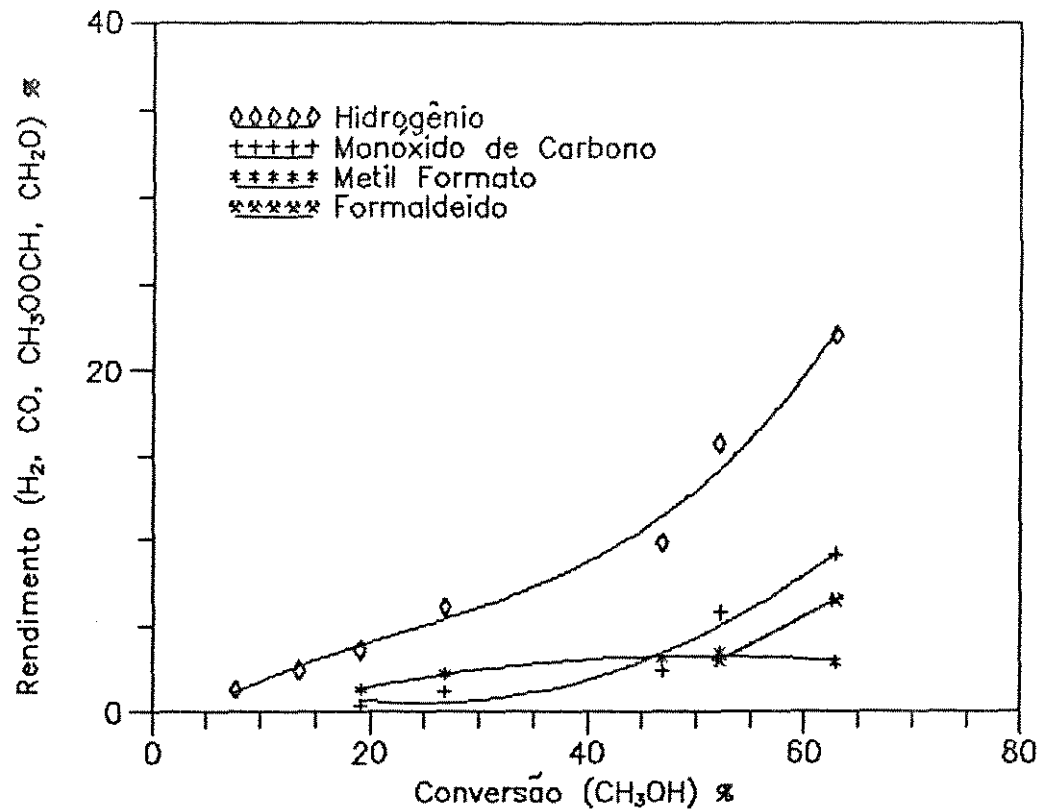


FIGURA 3.13 – TEMPERATURA DO BANHO DE AGUA = 55 °C



CAPÍTULO 4

ANÁLISE DOS RESULTADOS. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1 INTRODUÇÃO

A maior preocupação era conseguir montar um sistema de análise que pudesse separar todos os possíveis produtos citados na literatura. A maior dificuldade encontrada foi conciliar uma boa separação dos gases mais leves com os mais densos.

A dificuldade estava em conseguir uma boa separação para os gases H_2 , CO e CO_2 pois, a princípio isto só era conseguido a baixas vazões do gás de arraste, baixas temperaturas das colunas e utilização de pelo menos duas colunas, em contraste com os gases mais densos, para os quais uma boa separação exigia o uso de altas temperaturas e de vazões relativamente alta do gás de arraste. Então conciliou-se a vazão dos gases que melhor se adaptaria aos dois casos com um ajuste na temperatura das colunas.

Os produtos mais frequentes da decomposição e síntese do metanol citados na literatura são: Dimetil éter (CH_3OCH_3), água (H_2O), ácido fórmico (CH_2OO), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), formaldeído (CH_2O), metil formato (CH_3OOCH), metano (CH_4) e álcoois superiores. Dentre estes, possivelmente o dimetil-éter e os álcoois superiores, é que poderiam ser formados por reações paralelas a partir do metanol.



Nas condições do presente trabalho nenhum traço de dimetil éter e água foi detectado, o que vem a confirmar as observações feitas por KLIER¹ et al. e diversos outros pesquisadores anteriormente citados, que não encontraram traços de dimetil éter em catalisadores binários Cu/ZnO. O dimetil éter é formado em catalisadores que contenham Alumina em sua estrutura.

Em se tratando de álcoois superiores, injetou-se etanol e constatou-se que seu tempo de retenção no cromatógrafo é extremamente elevado e conseqüentemente foi descartado esta hipótese.

Injetou-se ácido fórmico no cromatógrafo e constatou-se que seu pico tem uma cauda extremamente grande o qual ocasionaria o encobrimento de diversos outros. O cromatograma do ácido fórmico não se parece em nada com o obtido experimentalmente dos produtos da reação.

Pelo exposto em capítulos anteriores a reação de decomposição do metanol não ocorre diretamente, passando por intermediários. Os vários intermediários citados na literatura são: o formato (HCOO), formil (HCO), formaldeído adsorvido (CH₂O), metoxi (CH₃O), hidroximetil (CH₂OH) e hidroxicarbena (HCOH), todos já citados em capítulos anteriores.

Pelos dados apresentados no Capítulo 3, nota-se a formação de 4 produtos: H₂, CO, CH₃OOCH e CH₂O além do metanol não reagido. Não se observou a formação de CO₂. A produção do CH₃OOCH alcança um máximo em aproximadamente 275°C depois da qual começa um decaimento e justamente nesta faixa de temperatura, ocorre o

aparecimento do formaldeído.

4.2 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.2.1 DECOMPOSIÇÃO DO METANOL

Como citado anteriormente, os estudos realizados a respeito da decomposição do metanol concentram-se na maioria das vezes em catalisadores compostos por um único componente (ou sobre o óxido de zinco ou no cobre), em detrimento do binário Cu/ZnO.

Assim, MIYAZAKI & YASUMORI¹⁰, TONNER¹⁵ et al., que estudaram a decomposição do metanol em catalisadores à base de cobre, assumem que o CH_3OOCH (ou CH_3OOCH_*) é que produzirá o CO e H_2 , pois estes aparecem com o decorrer da reação após a formação do CH_3OOCH . Por sua vez, TAWARAH e HANSEN¹⁶, que estudaram esta reação no zinco, sustentam que é a partir do intermediário CH_2O_* que ocorrerá a formação do monóxido de carbono e hidrogênio. Estes resultados aparentemente contraditórios, podem ser explicados a partir de uma análise dos resultados apresentados nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.10.

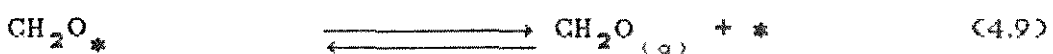
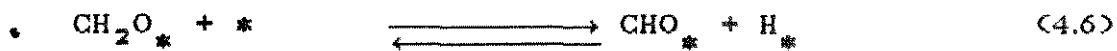
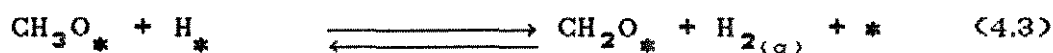
Atualmente acredita-se que a adsorção do metanol ocorre de modo dissociativo, ou seja, há a formação de $\text{CH}_3\text{O}_* + \text{H}_*$ (TAWARAH & HANSEN¹⁶, CANT¹⁹ et al., etc.) ao contrário do modo não dissociativo (MIYAZAKI & YASUMORI¹⁰).

A formação do metil formato ocorreria pela condensação de duas moléculas de formaldeído adsorvido (TAKAHASHI¹⁴ et al., CANT¹⁹ et al.), reação que é também favorecida pela

termodinâmica, ao contrário da reação entre metanol e formaldeído adsorvido (VYTNOVA & ROZOVSKI¹⁸), com a formação de metil formato e hidrogênio. Com os dados obtidos porém, não se pode precisar se esta reação ocorre através de um hemiacetal.

Todos os autores concordam no entanto, que a reação de decomposição passa necessariamente pela espécie formaldeído adsorvida. UENO¹¹ et al. sustentam também a ocorrência de um intermediário do tipo formato.

Estas diferentes observações podem ser explicadas pelo mecanismo seguinte, que é análogo ao proposto por TAWARAH & HANSEN¹⁶, exceto pelo fato de ter em consideração a produção do metil formato (é interessante lembrar que já em 1928 FROLICH^{5,6,7} et al. tinham mostrado que o metil formato não é praticamente formado sobre catalisadores de zinco!):



O metanol é fracamente adsorvido na superfície do catalisador - reação (4.1) - e posteriormente há remoção de um

próton transformando em metóxi - reação (4.2) -. Como este possui um momento dipolar similar ao metanol adsorvido, há um rearranjo em sua estrutura para a formação da espécie formaldeído adsorvida e hidrogênio - reação 4.3 -. A espécie formaldeído adsorvida na superfície pode sofrer diversos destinos, conforme a sua concentração e temperatura. A baixas temperaturas, (aproximadamente 220°C), predominaria a reação de condensação de duas moléculas de formaldeído, com formação de metil formato - reação (4.4) -. Repare-se que as reações (4.1) a (4.5) equivalem a reação global:



que corresponde ao comportamento da reação de decomposição observado para estas temperaturas. A medida que a temperatura aumenta a formação do metil formato passa a concorrer com a desorção do formaldeído - reação (4.9) -, e com a decomposição do formaldeído a CO e H₂ - reações (4.6), (4.7) e (4.8) -.

Termodinamicamente o aumento da temperatura favorece a formação do H₂ e CO em detrimento do metil formato (há uma intersecção nas curvas de produção de metil formato e monóxido de carbono). A formação do CO é explicada pela decomposição do aldeído superficial em formil - reação (4.6) - que reagiria com um oxigênio da rede cristalina para a formação do intermediário formato - reação (4.7) -, que posteriormente transforma-se em hidrogênio e monóxido de carbono - reação (4.8) -. Com o aumento da temperatura (aproximadamente 275°C) começa uma diminuição na produção de metil formato, ocasionado pela sua eventual readsorção e também pela competição pelo formaldeído adsorvido. Nesta faixa

de temperatura também ocorre a presença de formaldeído gasoso pela desorção do intermediário CH_2O_* - reação (4.9) -.

Ao contrário do que foi observado por diversos autores, no presente trabalho não foi detectado a presença de CO_2 na decomposição do metanol. A possível explicação para isso estaria no fato de que, pelo procedimento experimental usado, o catalisador se encontraria num estado "reduzido", o que, como mostram as reações (2.7) e (2.9) do mecanismo proposto por TAWARAH & HANSEN¹⁶, inibiria a formação do CO_2 .

4.2.2 - RELAÇÃO ENTRE O MECANISMO DE SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO DO METANOL

Quanto a tentativa de se usar a reação de decomposição do metanol para se obter informações indiretas que auxiliem no entendimento do mecanismo da síntese é justificado, analisando estas duas reações pelo prisma do princípio da reversibilidade microscópica, afirmar que elas estão certamente relacionadas em termos de intermediários formados mas não necessariamente em termos da formação dos produtos. Um dos fatos que mais complica a comparação entre as reações inversas de decomposição e síntese do metanol é justamente a grande variedade de produtos que pode ser observada na decomposição.

4.2.2.1 - INTERMEDIÁRIO FORMATO

Trabalhos publicados por BOWKER^{27,28} mostram que o intermerdiário pivô é o formato que posteriormente sofrerá hidrogenólise/hidrogenação para a formação do metanol. Recentemente BOWKER²⁷ et al. confirmaram a presença da espécie formato quando estudaram o mecanismo de síntese no catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃. Anteriormente BOWKER²⁸ et al. já tinham observado quando do estudo da co-adsorção do H₂ e CO₂ por espectroscopia de reação a temperatura programada (TPRS) a vácuo e temperaturas maiores que 450K em que reação de adsorção ocorre formação do H₂COO⁻ e sua decomposição forma o CO e H₂. UENO¹¹ et al. e TAWARAH & HANSEN¹⁶ estudaram a decomposição do metanol em zinco e constatarem a presença de formato, sendo que os primeiros através de espectroscopia por infra-vermelho a 240°C e 1 atm de metanol ligações de metóxido e formato foram observados. Além do mais, através de respostas transientes a perturbação concluíram que a decomposição do formato resulta na produção do CO, enquanto a reação entre formato superficial e metóxido resulta em H₂ e CO₂. Portanto tanto a síntese como a decomposição passam pela espécie formato.

4.2.2.2 - INTERMEDIÁRIOS DO TIPO ALDEÍDICOS

Nesta classe de intermediários estão incluídos o formil (HCO), aldeído (HCHO), hidroxicarbena (-CHOH). VEDAGE²⁶ et.

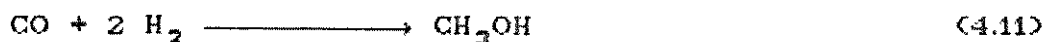
al. através da captura de intermediários da síntese de metanol por aminas propuseram que a reação ocorria através destas espécies.

Por outro lado, como se pode ver por diversos trabalhos citados no Capítulo 2, é praticamente aceito hoje que na decomposição do metanol ocorre a formação de um intermediário do tipo aldeídico.

O mecanismo proposto acima, formado pelas equações (4.1) a (4.9), está conforme a todas estas observações, e permite concluir que, como não poderá deixar de ser, tanto a decomposição como a síntese do metanol tem um mecanismo comum. A grande diversidade de produtos observados na decomposição do metanol estaria ligada à reatividade dos intermediários, que varia conforme as condições de temperatura e pressão de reação.

4.3 - EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO SOBRE A CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO

Consideremos as seguintes reações básicas globais:



A Figura 4.1, construída com os dados termodinâmicos do Anexo 2, mostra a variação da Energia Livre de Gibbs destas reações:

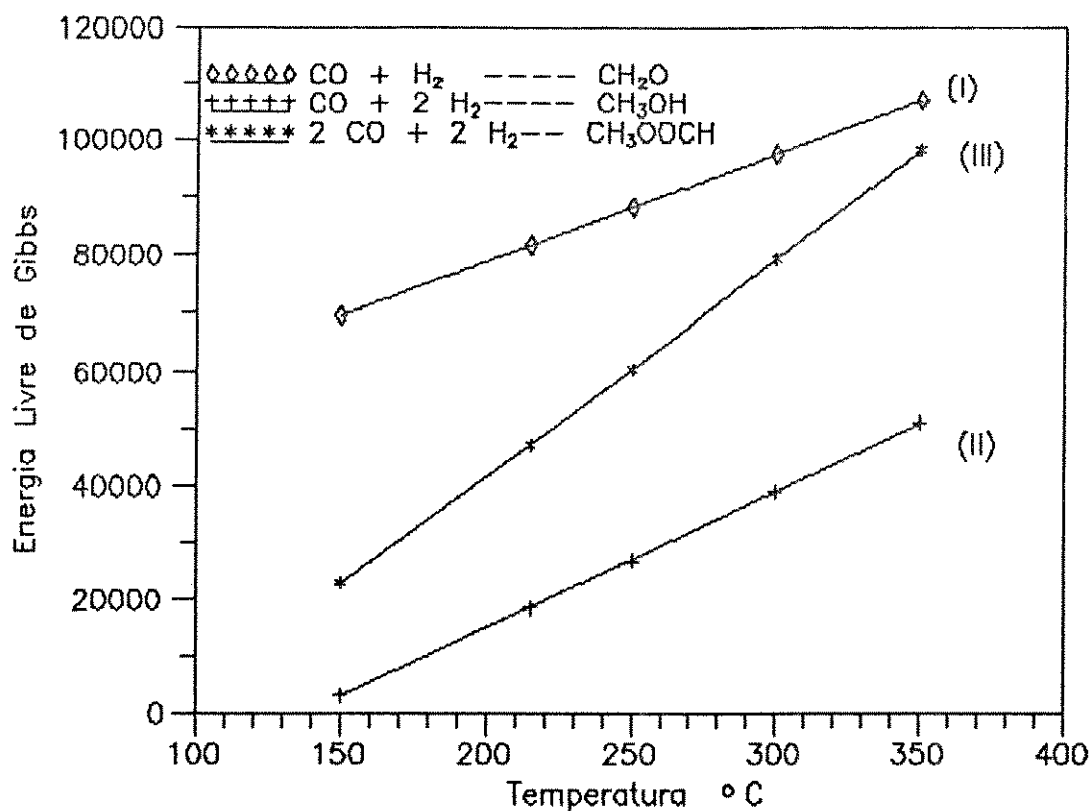
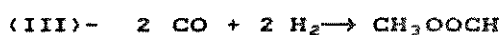


Figura 4.1 - Energia Livre de Gibbs das Reações:



Esta figura mostra que as tres reações são desfavorecidas com o aumento da temperatura. Tendo em consideração os valores das Energias Livres de Gibbs pode-se contudo verificar que a pressões elevadas (aproximadamente 100 atm) e temperaturas

de aproximadamente 200°C, a formação do metanol é a única reação que pode ocorrer com extensão razoável, o que explicaria a elevada seletividade da reação de síntese.

No caso da reação de decomposição, sob o ponto de vista termodinâmico a única reação favorecida é a formação de CO e H₂.



Contudo, a etapa de decomposição do formato - reação (4.8) -, é comprovadamente a etapa limitante da reação de decomposição. Sendo assim, dependendo da faixa de temperatura da reação, a decomposição do metanol pode levar a outros produtos que não o CO e H₂, a saber, o formaldeído e o metil formato, em função das velocidades relativas das respectivas reações de formação a partir da espécie superficial CH₂O*.

4.4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As duas reações, a decomposição e a síntese do metanol, ocorrem através de mecanismos envolvendo os mesmos intermediários. O conjunto de etapas formado pelas reações (4.1) a (4.9), que está de acordo com o últimos trabalhos encontrados na literatura sobre o mecanismo da síntese do metanol, permite explicar igualmente, de uma maneira natural, a diversidade de produtos

observados da reação de decomposição do metanol. Esta diversidade será devida a razões termodinâmicas e a variação da reatividade da espécie CH_2O_* , em função da temperatura.

Apesar destas conclusões serem coerentes com as observações feitas, elas estão contudo baseados num número relativamente restrito de dados experimentais, em consequência das limitações inerentes à própria natureza deste trabalho. Deste modo, para confirmar a validade de tais conclusões, sugere-se como trabalhos complementares de pesquisa:

- A decomposição do metanol em catalisadores Cu/ZnO, tal como foi estudado neste trabalho, deve ser objeto de investigações, usando a técnica de FT-IR, para confirmar a natureza das espécies intermediárias propostas.

- A decomposição do metanol em catalisadores Cu/ZnO deve ser analisado cineticamente, estudando o rendimento e seletividade a temperatura constante, na faixa de temperaturas usadas, em função do grau de conversão, ou seja, variando, a temperatura constante, a relação molar W/F_0 (massa do catalisador/vazão molar do metanol).

- Estudo da decomposição do metanol em catalisadores Cu/ZnO deve ser comparado com o estudo da decomposição (não hidrogenação) do formaldeído e do metil formato, nas condições apresentadas acima.

ANEXO 1

CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS

A1.1 - NOMENCLATURA

P = Pressão experimental

P_o = Pressão de saturação do N_2 na temperatura experimental.

V_g = Volume de N_2 adsorvido à pressão P

d = Distância interplanar

θ = Ângulo de incidência do raio

λ = Comprimento de onda

A1.2 INTRODUÇÃO

Um dos problemas da catálise é como correlacionar o comportamento do catalisador com a estrutura física e química. Somente uns poucos métodos de caracterização, tais como a determinação da área superficial (BET), porosidade, distribuição do tamanho dos poros, e alguns casos a área específica metálica por quimissorção seletiva estão padronizados. O tamanho dos cristais pode ser determinado por Raios X ou por observação direta em um microscópio eletrônico.

Ao lado desses encontra-se uma enorme variedade de técnicas instrumentais poderosas para examinar e caracterizar substâncias adsorvidas. Estas incluem ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO, LEED e muitos outros envolvendo métodos de caracterização de superfície. Muitas destes requerem aparelhagem de custo elevado e elaborada e um alto grau de sofisticação por parte do experimentador para interpretar os dados.

Estas técnicas tiveram um rápido desenvolvimento a partir das últimas duas décadas, e em alguns casos seu potencial apenas começou a ser explorado no que diz respeito ao ramo da catálise heterogênea.

O ideal seria se todas as trocas químicas que ocorrem na superfície do catalisador pudesse ser medida experimentalmente, mas como isto não é possível e também não existe um único método

que possa dar todas as informações necessárias, então é conveniente a utilização de vários métodos de caracterização. Aqui são apresentados alguns resultados dos métodos de caracterização, buscando dar uma base mais racional ao procedimento de preparação sem contudo entrar em muito detalhe a respeito do método.

A 1.3 - R A I O S X

A difração por Raios X pode ser usado para obter informações a respeito da estrutura e composição dos materiais cristalinos. O limite mínimo de detecção é aproximadamente 5% para componentes e aproximadamente 1% para elementos.

Os Raios X permite uma análise tanto qualitativa como quantitativa da amostra. No presente trabalho foi feito somente uma análise qualitativa do catalisador utilizado. A amostra foi analisado no Departamento de Física da UNICAMP no laboratório de cristalografia. O objetivo de se fazer uma análise qualitativa é saber se a amostra de catalisador está contaminado com substâncias utilizados na sua preparação.

A amostra a ser examinada é finamente pulverizada é incidida por um feixe de raios X monocromático. Cada uma das partículas do pó funciona como um cristal muito pequeno. Devido a grande quantidade dessas partículas, a orientação das mesmas em relação ao feixe monocromático é aleatória. Como resultado da orientação aleatória das partículas, todos os conjuntos de planos

estão em condições de produzir difração. A massa de pó funciona, então, como um monocristal rotacionado em todos os feixes possíveis (CULLITY⁵²).

O catalisador Cobre-Zinco de composição 30/70% em peso analisado foi somente calcinado (não reduzido) a 350 °C por 5 hs em atmosfera oxidante . A Tabela A1.1 representa os principais picos encontrados no espectograma de Raios X do catalisador e a Tabela A1.2 os picos de menor importância (auxiliam na interpretação), todos com seus respectivos valores de 2θ e das distâncias. As Tabelas A1.3, A1.4 e A1.5 são as microfilmagens das substâncias em questão e a Figura A1.1 é o espectograma do Catalisador CuO/ZnO=30/70% em peso (comprimento de onda utilizado $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Não foi encontrado nenhum contaminante no catalisador que possa interferir na reação e as substâncias encontradas são: Óxido de cobre na forma Cu^{+2} (CuO) e óxido de zinco (ZnO). Não encontrou-se óxido de cobre na forma Cu_2O (Cu^{+1}) pois nota-se que não há correspondência entre a Tabela A1.5 e a Figura A1.1. Os resultados encontrados aqui, são coerentes com os trabalhos publicados por KLIER^{1,2} e HERMAN³.

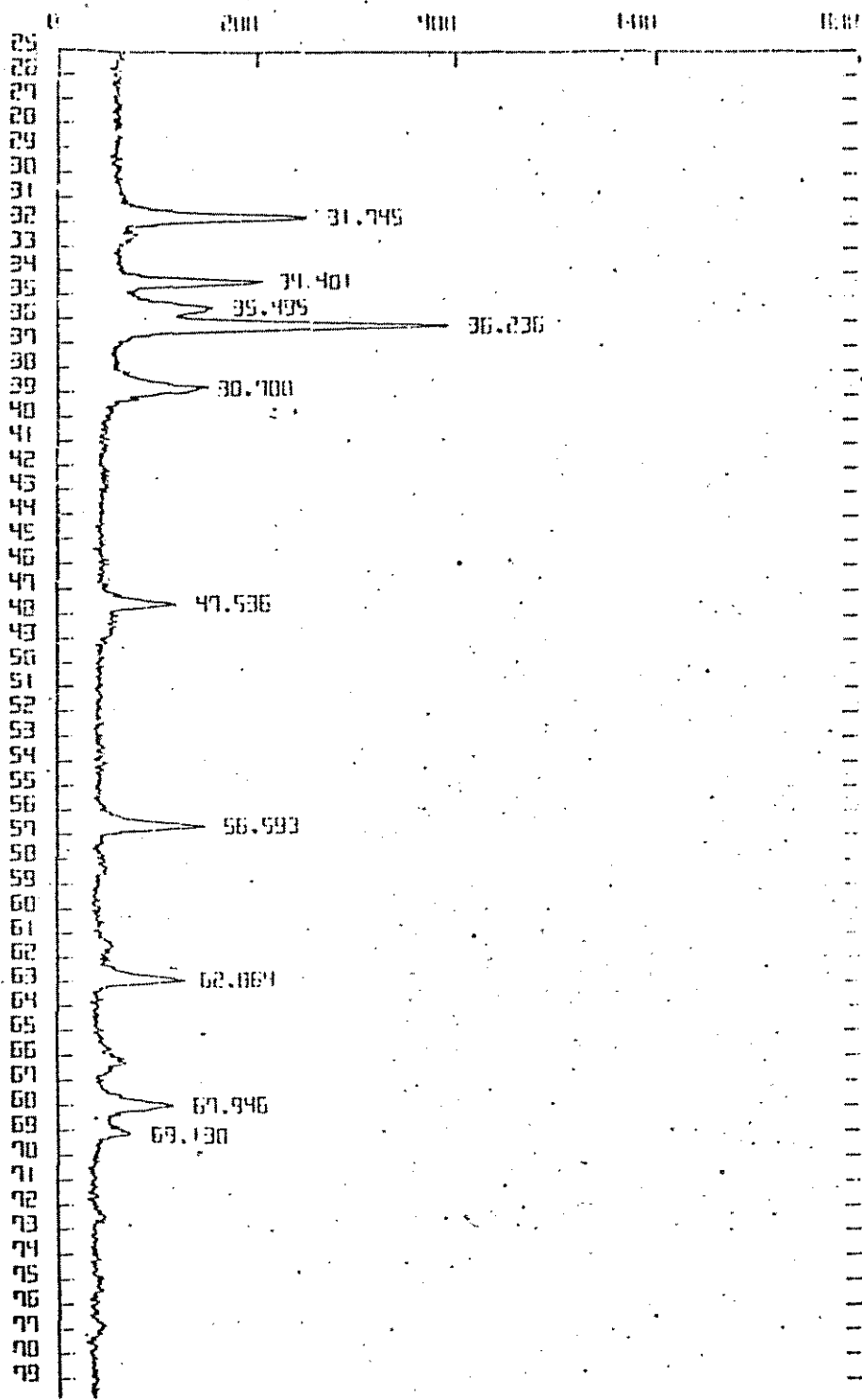


FIGURA A1.1 - Difração de Raios X do Catalisador Cu/ZnO calcinado.

Pico	1	2	3	4	5	6
2θ	31,745	34,401	35,495	36,236	38,780	47,526
d	2,8185	2,6069	2,5291	2,4789	2,3218	1,9128

Pico	7	8	9	10
2θ	56,593	62,864	67,946	69,130
d	1,6263	1,4782	1,3795	1,3589

Tabela A1.1 - Principais Picos Encontrados no Espectrograma de Raios X do Catalisador Cu/ZnO

Pico	1	2	3	4	5	6
2θ	32,4	39,1	47,1	56,9	61,5	66,90
d	2,7632	2,3087	1,9294	1,6182	1,5077	1,4098

Pico	7	8
2θ	72,6	78,9
d	1,3022	1,2397

TABELA A1.2 - Pontos Secundários do Espectrograma de Raios X do Catalisador Cu/ZnO

d	2.48	2.82	2.60	2.816	ZnO		
I/I ₁	100	71	56	71	Zinc Oxide		
Rad. CuKα1 λ=1.5405 Filter Ni D ₁ a Cu+OH COH I/I ₁ , G.C. DIFRACTOMETER dcorr ABS Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, Vol.2 25 (1953)					d A°	I/I ₁	hkl
					2.816	71	100
					2.602	56	002
					2.476	100	101
					1.911	29	102
					1.626	40	110
SYS. HEXAGONAL S ₆ G C ₆₀ ⁴ -P ₆ Mg a ₆ 3.249 b ₆ c ₆ 5.205 A C.1.60 α β γ Z ₂					1.477	35	103
					1.407	6	200
					1.379	28	112
					1.359	14	201
					1.301	9	004
					1.238	5	202
ε _γ SIGN 2V D _x 5.680mp Collor					1.1812	9	104
					1.0929	10	203
SAMPLE FROM NEW JERSEY ZINC Co. SPECT. ANALYSIS SHOWs < 0.001% EACH of Mg, Si, AND Ca X-RAY PATTERN AT 26°C					1.0639	4	210
					1.0422	10	211
					1.0158	5	114
					0.9848	4	212
					0.9764	7	105
					0.9555	1	204
					0.9382	4	300
					0.9069	12	313
					0.8826	6	302
					0.8675	1	006
					0.8369	6	205
					0.8290	2	100
					0.8237	2	214
					0.8125	5	220

TABELA A1.3 - Microficha do ZnO.

d	2.52	2.32	2.53	2.751	CuO		
I/I ₁	100	96	49	12	COPPER (II) OXIDE (TENORITE)		
Rad. CuKα1 λ=1.5405 FILTER Ni Dia. Cu ₂ off Coll. I/I ₁ G.C. DIFRACTOMETER d corr Abs Ref. Svanson and Taige, NBS CIRCULAR 49 (1959) 539 vol. I					d Å°	I/I ₁	hkl
					2.751	12	110
SYS. MONOCLINIC a ₀ 4.684 b ₀ 3.425 c ₀ 5.129 α β γ A=1.318 B=1.498 Ref. SID					2.530	49	002
					2.523	100	111
2V D _x 6.51 comp m _p ^{nβ} e _y SION collor					2.323	96	111
					2.312	30	200
SAMPLE FROM JOHNSON MATHEY AND Co. SEPED. ANL. FAINT TRACES of Fe and Mg X-RAY PATTERN at 26°C					1.959	3	112
					1.866	25	202
					1.778	2	112
					1.714	8	020
					1.588	14	202
					1.505	20	113
					1.418	12	022
					1.410	15	311
					1.375	14	220, 113
					1.304	7	(311, 312) (221)
					1.265	6	004
					1.2621	7	222
					1.1961	2	204, 114
					1.1697	5	313
					1.1620	3	222
					1.1585	2	312
					1.1556	4	400
					1.1233	2	402, 223
					1.0916	6	131
					1.0737	2	131
					1.0478	< 1	204
					1.0074	4	313
					0.9921	4	402
					0.9808	4	224, 115
					0.9576	3	420
					0.9435	4	133
					0.9390	4	422
					0.9332	2	404
					0.9209	2	115, 331
					0.9100	2	133
					0.9039	1	511

TABELA A1.4 - Microficha do CuO.

d	2.47	2.14	1.51	3.020	Cu ₂ O		
I/I ₁	100	37	27	9	COPPER (I) OXIDE		
Rad. CuKα ₁ λ=1.5405 filter Ni Dia. Cu + off Coll. I/I ₁ G. C. Diffractometer d _{corr} Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL II, 23 (1953) SYS CUBIC S.G. O _H ⁴ - P _n 3m a ₀ =4.2696 b ₀ c ₀ A C α β γ Z ₂ E ₀ nvβ Eγ SIGN 2V D _x 6.100 m _p COLOR SAMPLE PREPARED AT THE NBS SPECT. ANAL.: <1% Ca,Si; <0.1% Al,Mg; <0.01% Ag,B,Br, Fe,Ti; <0.001% Mn,Pb,Sn. X-RAY PATTERN AT 26°C. REPLACES 1-1142, 2-1067, 3-0892, 3-0898					d Å°	I/I ₁	hkl
					3.020	9	110
					2.465	100	111
					2.135	37	200
					1.743	1	211
					1.510	27	220
					1.287	17	311
					1.233	4	222
					1.0674	2	400
					0.9795	4	331
					0.9548	3	420
					0.8715	3	422
					0.8216	3	511

TABELA A1.5 - Microficha do Cu₂O.

A 1.4 - ÁREA SUPERFICIAL (BET)

As medidas foram feitas em um medidor de área superficial CG 2000 que emprega técnicas de adsorção física do nitrogênio, na temperatura de seu ponto de ebulição (cerca de -195°C).

É método dinâmico que emprega misturas de He/N_2 como gás de medida e fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller que foram os pioneiros nessa técnica além de terem desenvolvidos por considerações termodinâmicas de adsorção, uma equação matemática que permite o cálculo da área superficial a partir de dados de adsorção física.

A técnica consiste em se passar uma mistura de N_2/H_2 de composição (10/90) % em volume sobre a amostra submetida à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido a pressão de até 2 atmosferas e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0.3. O Hélio é empregado como diluente pois, nestas condições de temperatura ele não é adsorvido.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída, detectada por um detector de condutividade térmica ligado a um registrador.

Retirando-se o frasco Dewar com o nitrogênio líquido, a amostra aquece-se. Com isso o nitrogênio é dessorvido. A adsorção é registrada sob a forma de picos de sinais contrários porém com a

mesma linha básica que corresponde à posição de equilíbrio da amostra.

A área dos picos, é como na cromatografia, proporcional a massa do nitrogênio que foi eluído.

A área superficial encontrada foi de $22.7 \text{ m}^2/\text{g}$, conforme mostra a Figura A1.2.

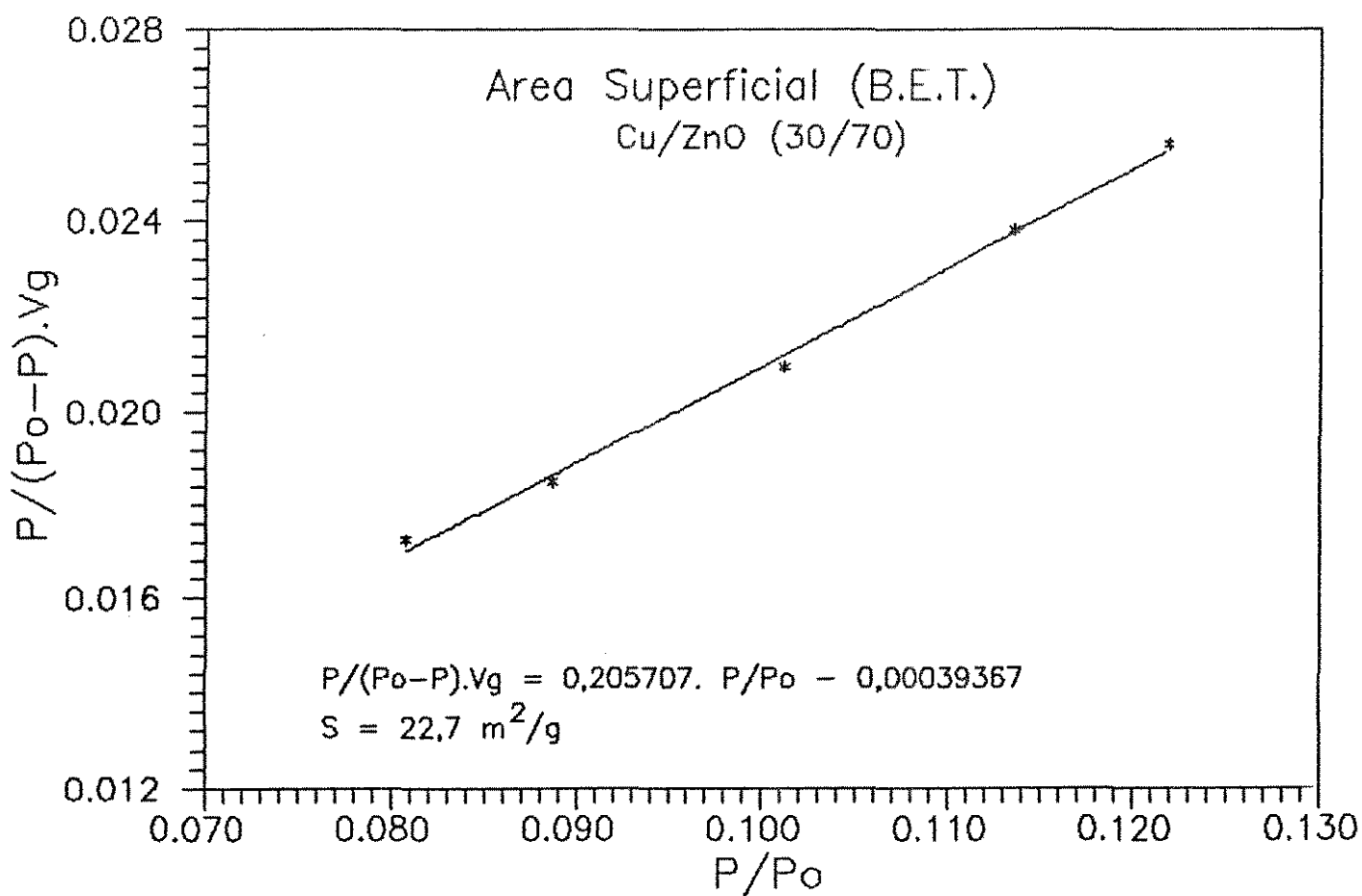


FIGURA A1.2 - BET do Catalisador Cu/ZnO=30/70%.

A 1.5 - R E D U Ç Ã O A T E M P E R A T U R A P R O G R A M A D A (TPR)

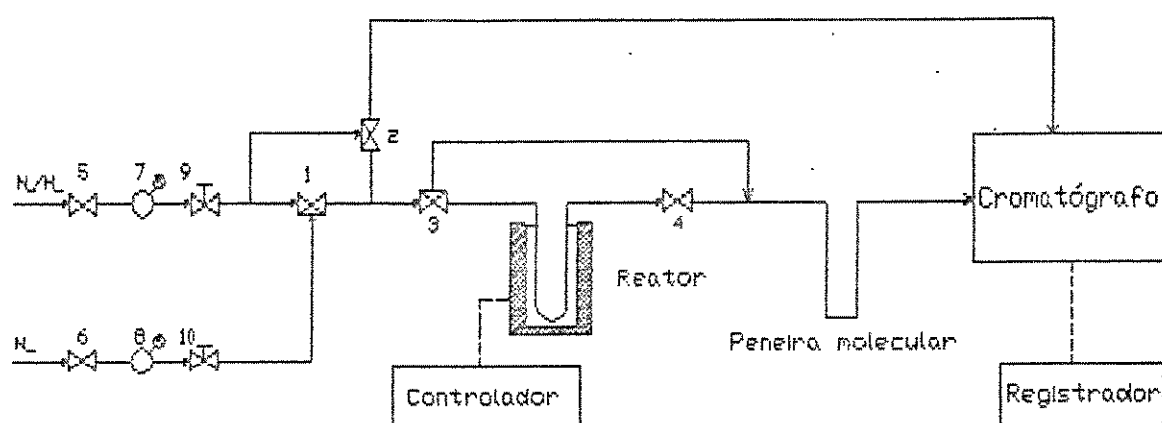
A instalação geral para o estudo da Redução à Temperatura Programada está representado esquematicamente na Figura A1.3.

É mais um método que veio colaborar para um melhor entendimento do processo de preparação do catalisador visto que, não existe um método único de caracterização que forneça todas as informações necessárias.

Embora nosso interesse fundamental seja o estudo do catalisador, esta técnica pode ser de grande valia em outras áreas, que vão desde estudos de corrosão de superfícies até o estudo de processamento de minerais. Poderia também ser usado como uma técnica analítica para detectar impurezas reduzidas.

É um equipamento relativamente simples mas de grande utilidade, em que se poderia dar uma base científica ao processo de redução do catalisador. Este tipo de caracterização pode fornecer a temperatura ótima de redução, bem como o início da redução, além do tempo de redução.

A amostra é analisada em um cromatógrafo CG 35 equipado com um detetor de condutividade térmica acoplado a um integrador-registrador.



Legenda

1,2,3 - Válvulas de três vias

4,5,6 - Válvulas abre-fecha

7,8 - Reguladores de pressão

9,10 - Válvulas de controle de fluxo

Figura A1.3

Esquema da aparelhagem do TPR
(Redução à Temperatura Programada)

O catalisador é confinado em um tubo de quartzo, imerso em um forno aquecido por resistência elétrica ligado a um controlador linear de temperatura (JENKINS⁵⁰).

O gás de arraste do cromatógrafo é o N_2/H_2 de (98/2)% em volume e que também passa pelo sistema.

No início da operação passa-se o nitrogênio para a limpeza e purga do sistema e calibração. Depois o inerte N_2 é substituído pelo gás de redução constituído de 2% de H_2 em nitrogênio. Então, começa-se o aquecimento do reator e a mudança de concentração do hidrogênio é monitorado em uma célula de condutividade térmica. A mudança na concentração do hidrogênio é proporcional a taxa de consumo de hidrogênio ou taxa de redução do catalisador.

O gás que sai do reator passa através de um tubo de adsorção que contém Peneira Molecular 5A para remover água e outros produtos de redução que poderiam interferir com a análise do hidrogênio.

Costumeiramente a massa de catalisador utilizado é aproximadamente 10 mg de elemento ativo.

Pela análise do TPR constatou-se que a temperatura ótima de redução é aproximadamente de 250°C e que a quantidade do catalisador reduzido foi de 33% em 2h de redução, conforme mostram as Figuras A1.4 (calibração do N_2) e A1.5 (TPR propriamente dito) e Tabela A1.6 (condições de operação).

C O N D I Ç Õ E S D E A N Á L I S E

Massa do Catalisador	20.2 mg
Vazão do Gás	30 ml/min
Temperatura Inicial	Temp. Ambiente
Temp. Final	400 °C
Veloc. de Aquecimento	8 °/min
Temperatura do Detetor	180 °C
Veloc. do Papel	0.25"/min
Temp. Coluna	147 °C
Temp. do Detetor de Condutividade	183 °C

TABELA A1.6 - Condições cromatográficas

Cálculo da % de Redução.

Vazão Volumétrica do H_2 : $\dot{V} = 30 \text{ ml/min} * 0.02 = 0.6$
 $\text{ml/min} = 0.6 \text{ cm}^3/\text{min}$

Velocidade do Papel = $0.25 \text{ in/min} * 2.54 \text{ cm/1 in} =$
 0.635 cm/min

$x = \text{largura do cromatograma} = 12.35 \text{ cm}$

Volume do H_2 de ref. = $0.6 \text{ cm}^3/\text{min} * (12.35 \text{ cm} / 0.635$
 $\text{cm/min}) = 11.669 \text{ cm}^3$.

Area de Ref. $A_{ref} = 165.49 \text{ cm}^2$

Massa de Ref. $M_{ref.} = 1.5648 \text{ g}$ (pesagem)

Massa red. $M_{\text{red}} = 0.0752 \text{ g}$

Portanto, a Area Reduzida $A_{\text{red}} = 7.953 \text{ cm}^2$.

Volume H_2 reduzido: $V_{\text{H}_2, \text{red}} = 11.669 * A_{\text{red}}/A_{\text{ref}} = 0.561 \text{ cm}^3$.

$M_{\text{H}_2, \text{red}} = 2 * 0.561 / (22.4 * 1000) = 5.01\text{E-}05 \text{ g}$

Massa do Cobre: $M_{\text{CuO}} = 20.2 * 0.3 = 6.06\text{E-}03 \text{ g}$

% red = $M_{\text{H}_2, \text{red}} / (M_{\text{CuO}} * 2) = 32.87$.

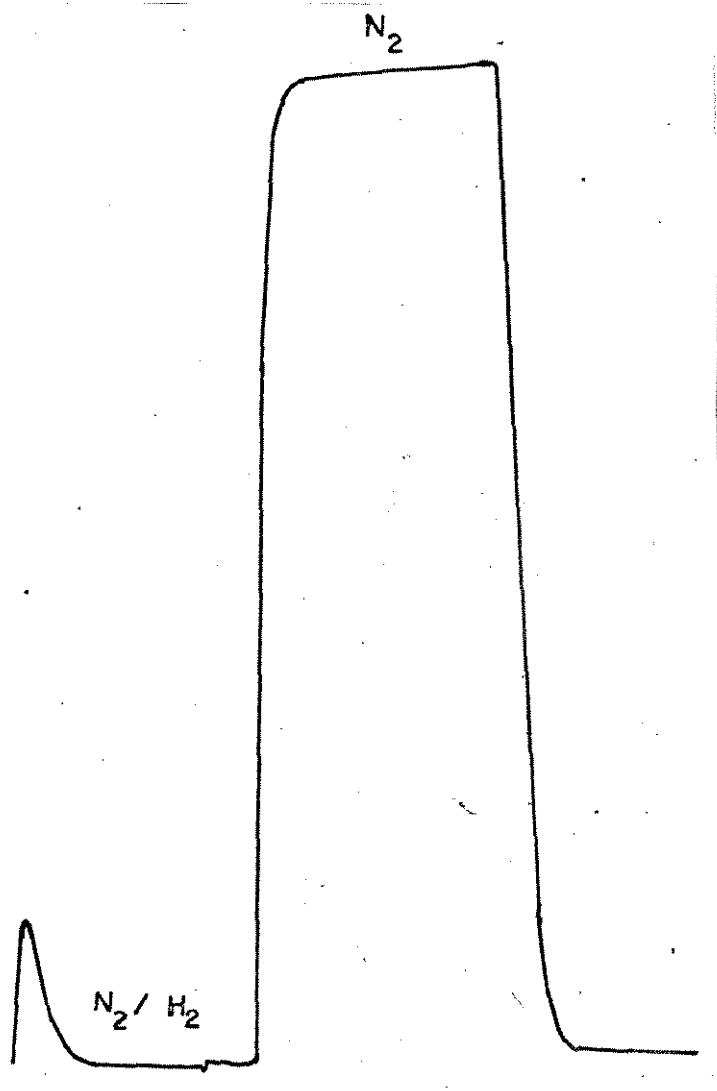


FIGURA A1.4 - Calibração do gás N_2

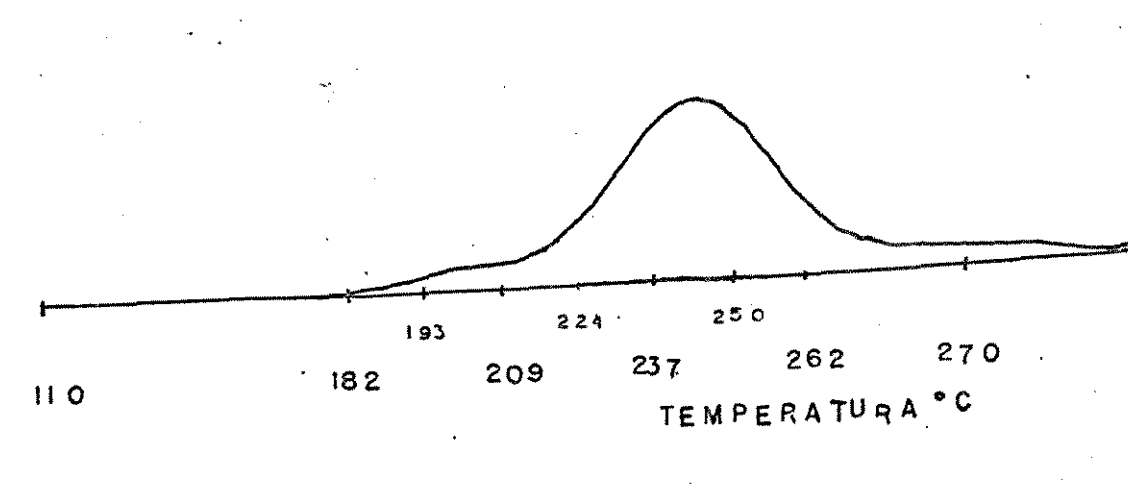


FIGURA A1.5. Espectrograma do TPR.

A 1.6 ELECTRON SPECTROSCOPY
FOR CHEMICAL ANALYSIS
(ESCA)

Espectroscopia por fotoelétron surgiu por volta dos anos 60 mas, que se desenvolveu-se rapidamente e hoje engloba

muitos campos da física e praticamente todas da química.

O ESCA também conhecido como XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) foi feito no Departamento da Física da UNICAMP e seu espectograma se encontra representado pela Figura A1.6.

Espectroscopia por fotoeletrônica é baseado no efeito fotoelétrico (DELANNAY^{4p}). Fótons de uma fonte conveniente (um ânodo de Raio X no caso do XPS) atinge a amostra. Esta energia que chega teria que ser suficiente para ejetar o elétron da camada de valência e também de níveis de caroço. Ao contrário do que acontece com o método UV Photoelectron Spectroscopy (UPS) em que a fonte de emissão de fótons seria uma lâmpada de ultravioleta suficiente somente para retirar elétrons da sua camada de valência.

ESCA é uma poderosa técnica o qual pode analisar todos os elementos exceto, de acordo com a definição dada acima, possivelmente o H_2 e o He. Quantifica precisamente a energia de ligação átomo-elétron, e por isso obtém-se dados estruturais em termos de valência do estado de oxidação tão bem quanto a densidade de cargas atômicas. Também a análise é quimicamente não destrutível.

Com o catalisador somente calcinado em presença de atmosfera inerte (ao contrário da amostra do Raio X que foi feita em atmosfera oxidante) a amostra acusou a presença de Cu no forma de Cu_2O e Zn na forma ZnO (LARSON⁵¹) conforme mostra a Figura A1.6.

ESPECTRO DE XP 3

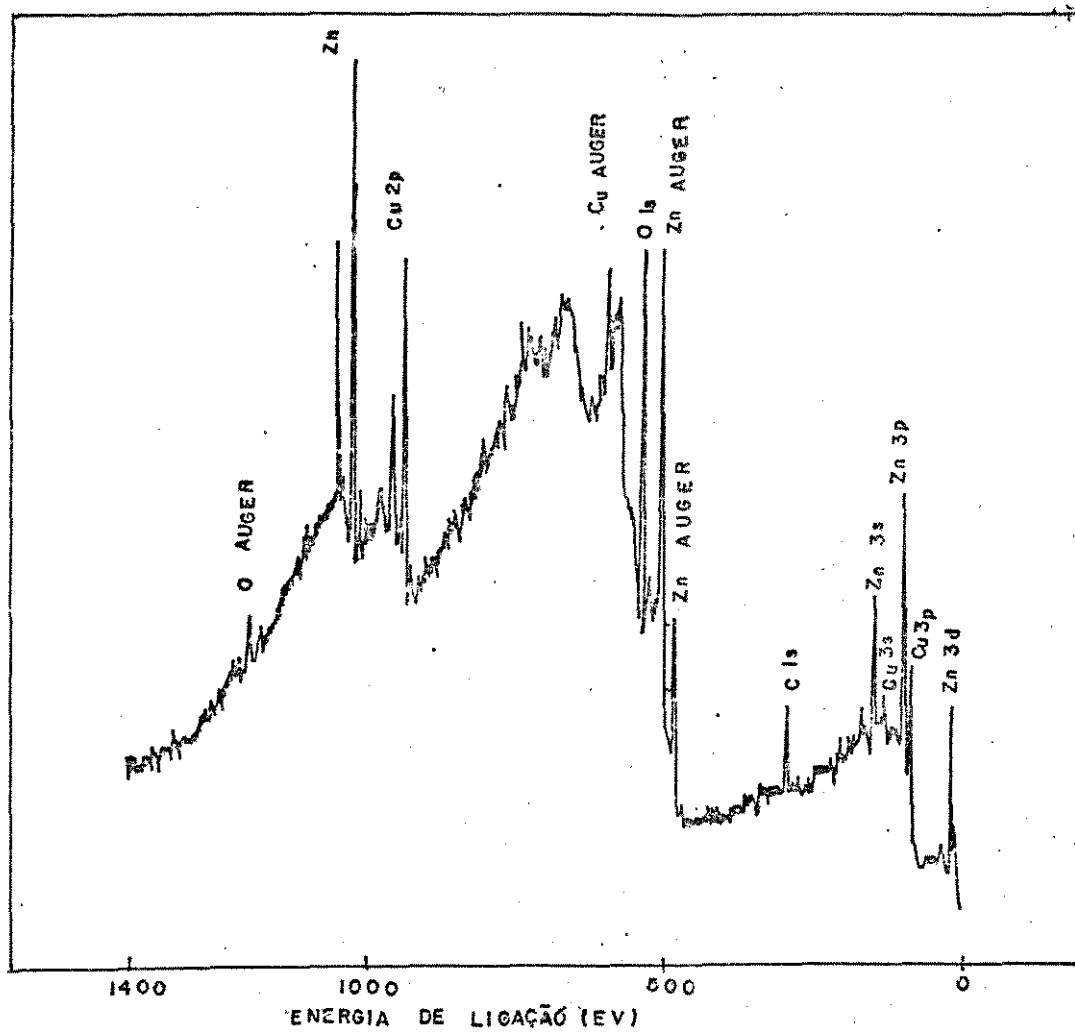


FIGURA A1.6 - ESCA de Cu/ZnO=30/70%

A. 1.7 - I N F R A - V E R M E L H O

Espectroscopia de Infra-Vermelho (IR) é uma técnica poderosa na área da química de superfície e é largamente usada para identificar espécies na superfície sólida. Por um lado, IR pode ser aplicado a superfície metálica de cristais simples sob condições de ultra-vácuo e por outro lado, pode ser usado para observar intermediários durante reações catalíticas em óxidos porosos ou metais suportados. Embora o equipamento requerido seja modesto em comparação com muitos outros métodos de investigação de superfície é frequentemente capaz de providenciar uma compreensão maior da natureza química da camada superficial.

O IR está relacionado com as vibrações de estiramento que dão-se ao longo das ligações e vibrações de deformação que envolvem mudança rítmica do ângulo entre as ligações, que são dois tipos fundamentais de vibrações moleculares. Frequências das vibrações de estiramento são maiores que as da deformação.

Portanto o IR está sobretudo relacionado com os fenômenos das oscilações dos núcleos atômicos em torno das suas posições de equilíbrio. A interpretação dos espectros vibracionais de moléculas diatômicas é relativamente simples, no caso de moléculas poliatômicas recorre-se normalmente ao conceito da "frequência de grupo" para identificar grupos característicos da molécula e, portanto, a natureza desta.

A principal dificuldade relacionado ao IR seria a de preparação de amostras "transparentes" à radiação, e também sendo habitualmente necessário a utilização do KBr ultra-puro para tornar a pastilha menos quebradiça e fácil manuseio.

A amostra analisada do catalisador acusou a presença da molécula de H_2O intrínseca do catalisador (Figura A1.7), visto que as frequências de vibrações da H_2O ocorrem próximas de 3700 cm^{-1} no caso da vibração de estiramento e 1600 cm^{-1} no caso de vibração de deformação. Não sendo encontrado mais nenhuma substância estranha no catalisador.

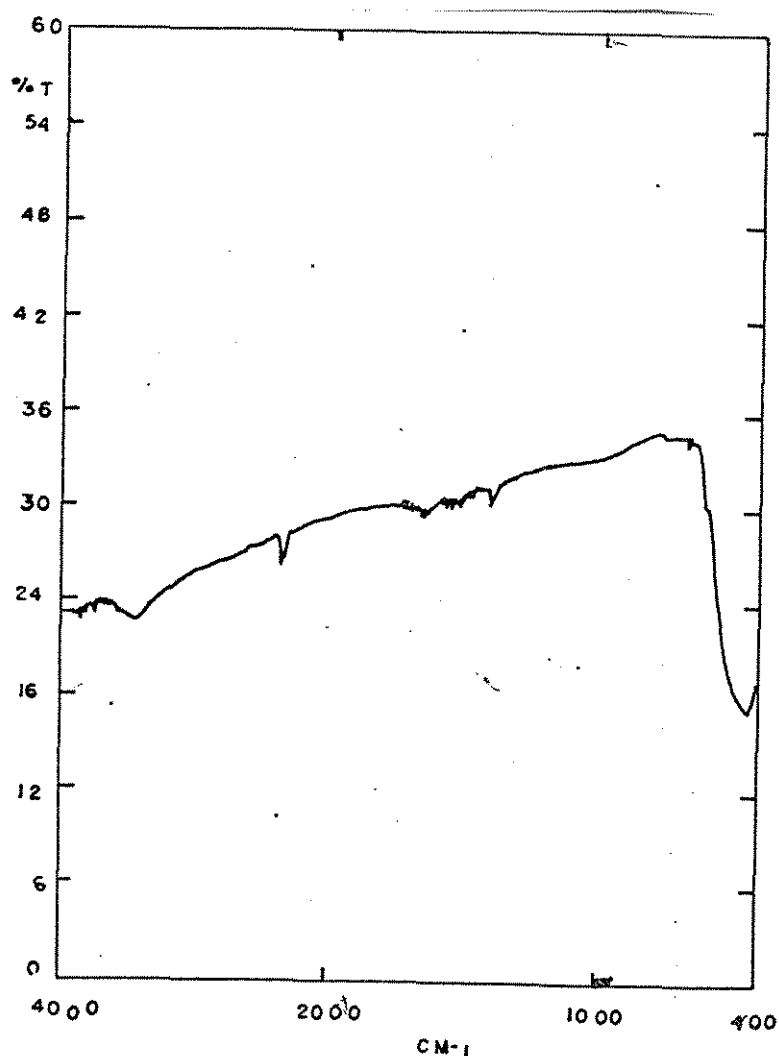


FIGURA A1.7 - Infra Vermelho do Cu/ZnO=30/70%.

ANEXO 2

TERMODINAMICA

A2.1 NOMENCLATURA

ψ_i = Coeficiente de Fugacidade do componente i puro

Y_i = Fração Molar

T = Temperatura de Reação

T_1 = Temperatura de Referência

a_i = Atividade do componente i puro

ΔH_T° = Calor Padrão de Reação na Temperatura T.

ΔG_T° = Variação da Energia Livre de GIBBS na Temperatura

T.

C_{pi} = Calor Específico Padrão a Pressão Constante do componente i.

ΔH_o = Constante de Integração.

P = Pressão Total do Sistema.

f = fugacidade

K = Constante de Equilíbrio.

$H_{o,298K}$ = Entalpia Padrão de Formação para Gás Ideal a 298 K , J mol⁻¹.

$G_{o,298K}$ = Energia Livre de GIBBS Padrão de Formação para o Gás Ideal a 298 K e 1 atm, J/mol⁻¹.

I = Constante de Integração.

ΔH_{298}° = Calor de Reação Padrão na temperatura de 298 K

Neste anexo são desenvolvidos alguns cálculos termodinâmicos referentes às possíveis reações que possam ocorrer na decomposição do metanol, e é estudado o efeito da pressão para as reações.



A2.2. CALOR ESPECÍFICO PADRÃO

A seguir apresentam-se os valores de C_{pi}^c (calor específico padrão a pressão constante do componente i) em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (REID⁶⁴ et al), para os componentes de interesse.

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

$$T = K$$

Substâncias	Constantes			
	A	B	C	D
CO	3,087 E 01	-1,285 E-02	2,789 E-05	-1,272 E-08
H ₂	2,714 E 01	9,274 E-03	-1,381 E-05	7,645 E-09
CH ₃ OH	2,115 E 01	7,092 E-02	2,587 E-05	-2,852 E-08
CH ₃ OOCH	1,432 E 00	2,700 E-01	-1,949 E-04	5,702 E-08
CH ₂ O	2,348 E 01	3,157 E-02	2,985 E-05	-2,300 E-08
CO ₂	1,980 E 01	7,344 E-02	-5,602 E-05	1,715 E-08
H ₂ O	3,224 E 01	1,924 E-03	1,055 E-05	-3,596 E-09
CH ₄	1,925 E 01	5,213 E-02	1,197 E-05	-1,132 E-08
CH ₃ OCH ₃	1,702 E 01	1,791 E-01	-5,234 E-05	-1,918 E-09

TABELA A2.1 Calor Específico Padrão a Pressão Constante
REID⁽⁶⁴⁾ et al.

A2.3 ENTALPIAS PADRÃO DE FORMAÇÃO

Substância	Entalpia Padrão de Formação para Gás Ideal $H_{01,25^{\circ}\text{C}} \text{ J mol}^{-1}$
CO	-1,106 E 05
H ₂	0,0
CH ₃ OH	-2,013 E 05
CH ₃ OOCH	-3,500 E 05
CH ₂ O	-1,160 E 05
CO ₂	-3,938 E 05
H ₂ O	-2,420 E 05
CH ₄	-7,490 E 04
CH ₃ OCH ₃	-1,842 E 05

Tabela A2.2 Entalpia Padrão de Formação para Gás Ideal REID⁽⁶⁴⁾ et al.

A2.4. ENTALPIA DE REAÇÃO

A entalpia padrão de reação ΔH° (VAN NESS & SMITH⁶³) é dada pela seguinte equação:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_o + \int \Delta C_p \, dT$$

A2.1

onde o calor específico padrão a pressão constante, como foi descrito anteriormente é dado por: $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$

Integrando a equação A2.1, tomando como limite inferior a temperatura padrão de 25°C e limite superior a temperatura de reação, temos:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{298} + A \cdot T + \frac{B \cdot T^2}{2} + \frac{C \cdot T^3}{3} + \frac{D \cdot T^4}{4} \Bigg|_{T_1=298 \text{ K}}^T$$
$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{298} + A \cdot (T - T_1) + \frac{B \cdot (T^2 - T_1^2)}{2} + \frac{C \cdot (T^3 - T_1^3)}{3} + \frac{D \cdot (T^4 - T_1^4)}{4}$$

Portanto a variação total de entalpia no processo é dada pela seguinte equação:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o^{298} + \sum_{Prod.} \left(n \int_{T_1}^T C_P dT \right) - \sum_{Reag.} \left(n \int_{T_1}^T C_P dT \right)$$

Temperatura (°C)	150	215	250	300	350
Reação					
2CH ₃ OH → CH ₃ OOCH + 2H ₂	57168	59477	60674	62310	63846
CH ₂ O → CO + H ₂	7982	9175	9610	10284	10870
CH ₂ O + CH ₃ OH → CH ₃ OOCH + H ₂	-30379	-29043	-28318	-27292	-26295
CH ₃ OH → CH ₂ O + H ₂	87547	88520	88991	89601	90141
CH ₃ OH → CO + 2 H ₂	95528	97604	98601	99886	101010
CH ₃ OOCH → 2CO + 2H ₂	133889	135730	136529	137462	138176
CH ₃ OOCH → CH ₃ OH + CO	38361	38127	37927	37576	37165
2CO + 2H ₂ → CH ₄ + CO ₂	-252229	-254179	-255099	-256264	-257265
2 CH ₂ O → CH ₃ OOCH	-117925	-117563	-117309	-116893	-116434
CH ₃ OOCH → CH ₄ + CO ₂	-118340	-118449	-118570	-118802	-119089
2CH ₃ OH → CH ₃ OCH ₃ + H ₂ O	-22188	-21521	-21188	-20746	-20348

TABELA A2.3 Variação de Entalpia no Processo

A2.5 Energia Livre Padrão de Formação

Substância	Energia Livre de GIBBS Padrão de Formação para o Gás Ideal a 298 K e 1 atm, J/mol ⁻¹ .
CO	-1.374 E 5
H ₂	0.0
CH ₃ OH	-1.626 E 5
CH ₃ OOCH	-2.974 E 5
CH ₂ O	-1.100 E 5
CO ₂	-3.946 E 5
H ₂ O	-2.288 E 5
CH ₄	-5.087 E 4
CH ₃ OCH ₃	-1.130 E 5

A2.4 - Energia Livre de GIBBS Padrão de Formação para o Gás Ideal a 298 K e 1 atm, J/Mol⁻¹. REID⁶⁴ et al..

A2.6 Energia Livre de GIBBS

A energia livre de GIBBS padrão da reação (VAN NESS & SMITH⁶³) é dada pela seguinte expressão.

$$\frac{\Delta G}{RT} = - \ln K$$

A2.2

$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$

ln K é definido como:

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT + I$$

A2.3

onde I é uma constante de integração. A entalpia padrão de reação ΔH° é dada pela forma integrada A2.1 vista anteriormente

$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + \int \Delta C_p dT$ onde ΔH°_0 é outra constante de integração. Quando se conhecem as capacidades caloríficas molares em função da temperatura para cada espécie química que participam da reação, estima-se com facilidade a integral A2.1, vista anteriormente.

A equação A2.1, conforme mostramos anteriormente, fica

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + \Delta A * T + \Delta B * T^2 / 2 + \Delta C * T^3 / 3 + \Delta D * T^4 / 4$$

$$\text{onde } \Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_{0,298} - \Delta A * T_1 - \Delta B * T_1^2 / 2 - \Delta C * T_1^3 / 3 - \Delta D * T_1^4 / 4$$

O resultado integrado da equação A2.3 é:

$$\ln K = - \frac{\Delta H^\circ_0}{R * T} + \frac{\Delta A}{R} * \ln T + \frac{\Delta B}{2 * R} * T + \frac{\Delta C}{6 * R} * T^2 + \frac{\Delta D}{12 * R} * T^3 + I$$

A2.4

Substituindo A2.4 na equação A2.2 temos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_0 - \Delta A * T * \ln T - \frac{\Delta B}{2} * T^2 - \frac{\Delta C}{6} * T^3 - \frac{\Delta D}{12} * T^4 - IRT$$

Temperatura (°C)					
Reação	150	215	250	300	305
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCH} + 2\text{H}_2$	16551	10140	6559	1309	-4080
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	-69590	-81593	-88116	-97491	-106921
$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCH} + \text{H}_2$	-21899	-20693	-20120	-19384	-18736
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	98927	90691	26526	20526	14474
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-3208	-18536	-26901	-38961	-51125
$\text{CH}_3\text{OOCH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	-22967	-47212	-60361	-79229	-98170
$\text{CH}_3\text{OOCH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	-19759	-28675	-33460	-40269	-47045
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$	-137519	-119746	-110071	-96151	-821969
$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCH}$	-60349	-51526	-46798	-40076	-33392
$\text{CH}_3\text{OOCH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-160487	-166957	-170432	-175380	-180305
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-16866	-17173	-17375	-17701	-18069

TABELA A2.5 Variação da Energia Livre de GIBBS.

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

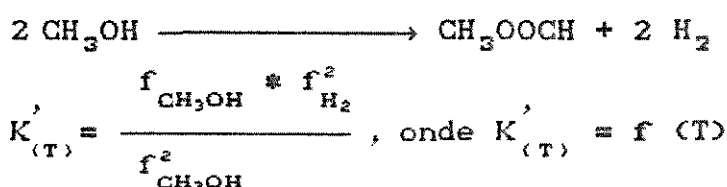
A2.4

A equação A2.4 (VAN NESS & SMITH⁶³) dá o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio e, portanto, sobre o rendimento no equilíbrio. É evidente que se ΔH° for negativo, isto é, se a reação for exotérmica, a constante de equilíbrio diminuirá à medida que a temperatura aumenta. Analogamente K aumentaria com

a temperatura numa reação endotérmica.

Como demonstrado acima, a reação de decomposição do metanol é endotérmica. Então um aumento na temperatura de reação favorece a conversão de equilíbrio.

EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO



atendendo que $f_i = \psi_i Y_i P$

$$K'_{(T)} = \frac{\psi_{\text{CH}_3\text{OOCH}} * Y_{\text{CH}_3\text{OOCH}} * \psi_{\text{H}_2}^2 * Y_{\text{H}_2}^2 * P^3}{\psi_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 * Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 * P^2}$$

$$\boxed{\frac{Y_{\text{H}_2}^2 * Y_{\text{CH}_3\text{OOCH}}}{Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^2} = K'_{(T)} \frac{\psi_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}{\psi_{\text{H}_2}^2 * \psi_{\text{CH}_3\text{OOCH}} * P}}$$

O aumento da pressão diminui a conversão de equilíbrio.



A relação entre a conversão de equilíbrio e a pressão é

dado pela seguinte equação.

$$K''_{(T)} = \frac{f_{CO}^2 * f_{H_2}^2}{f_{CH_3OOCH}} \quad \text{onde } K''_{(T)} = f(T)$$

atendendo que $f_i = \psi_i Y_i P$

$$K''_{(T)} = \frac{\psi_{CO}^2 * \psi_{H_2}^2 * Y_{CO}^2 * Y_{H_2}^2 P^4}{\psi_{CH_3OOCH} * Y_{CH_3OOCH} * P}$$

$$\frac{Y_{H_2}^2 * Y_{CO}^2}{Y_{CH_3OOCH}} = K''_{(T)} \frac{\psi_{CH_3OOCH}}{\psi_{H_2}^2 * \psi_{CO}^2 * P^3}$$

Um aumento na pressão há uma diminuição da conversão de equilíbrio.



A relação entre a conversão de equilíbrio e a pressão é dado pela seguinte equação:

$$K'''_{(T)} = \frac{f_{CO} * f_{H_2}}{f_{CO}} \quad \text{onde } K'''_{(T)} = f(T)$$

atendendo que $f_i = \psi_i Y_i P$

$$K_{(T)}''' = \frac{\Psi_{\text{CO}} * Y_{\text{CO}} * P * \Psi_{\text{H}_2} * Y_{\text{H}_2} * P}{\Psi_{\text{CH}_2\text{O}} * Y_{\text{CH}_2\text{O}} * P}$$

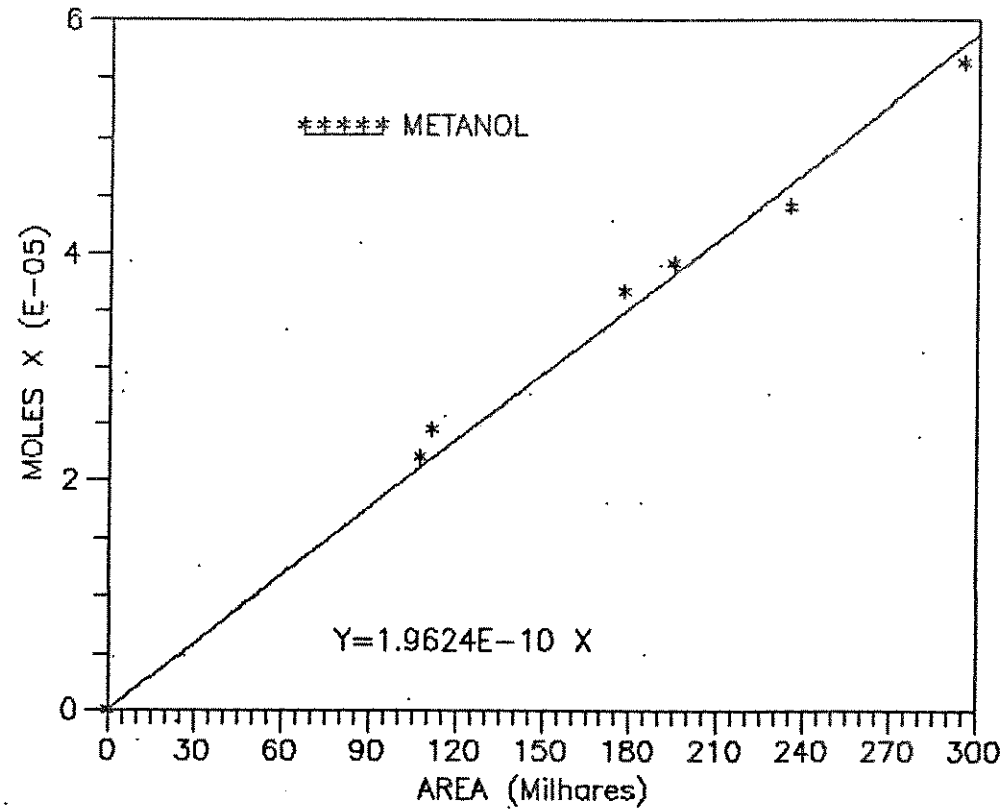
$$\frac{Y_{\text{CO}} * Y_{\text{H}_2}}{Y_{\text{CH}_2\text{O}}} = K_{(T)}''' \frac{\Psi_{\text{CH}_2\text{O}}}{\Psi_{\text{CO}} * \Psi_{\text{H}_2} * P}$$

Destas equações podemos concluir que: um aumento na pressão ocorre uma diminuição na conversão de equilíbrio.

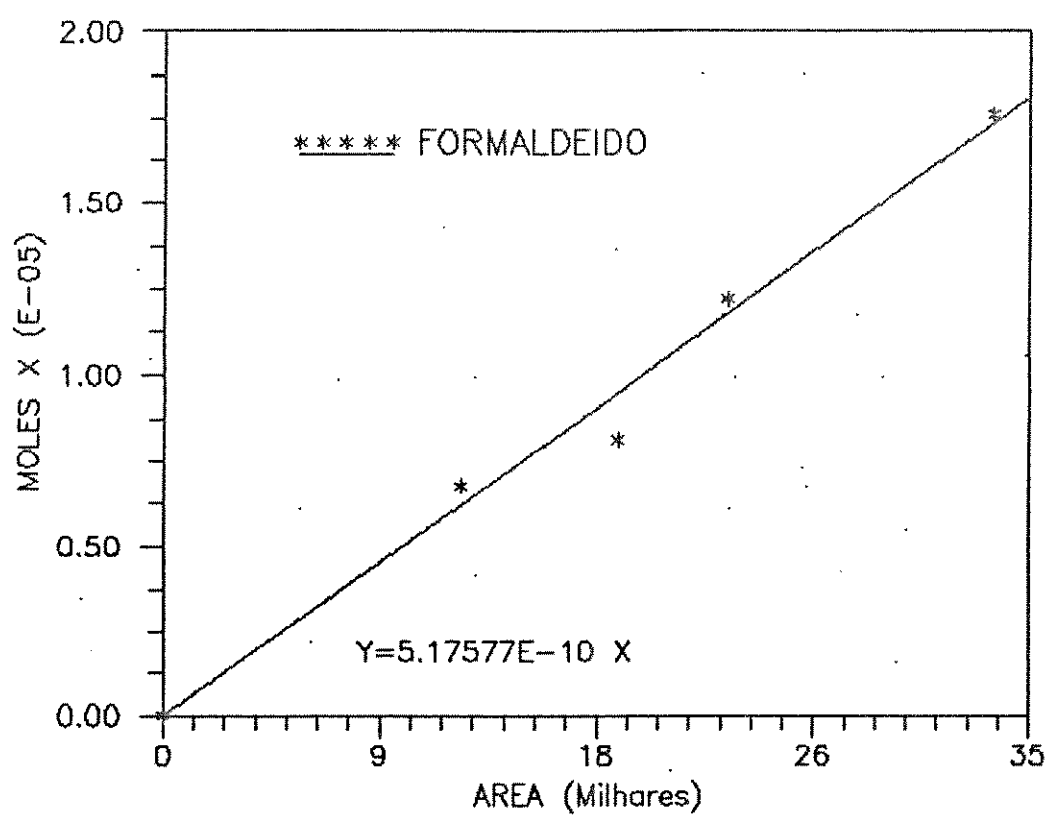
ANEXO 3

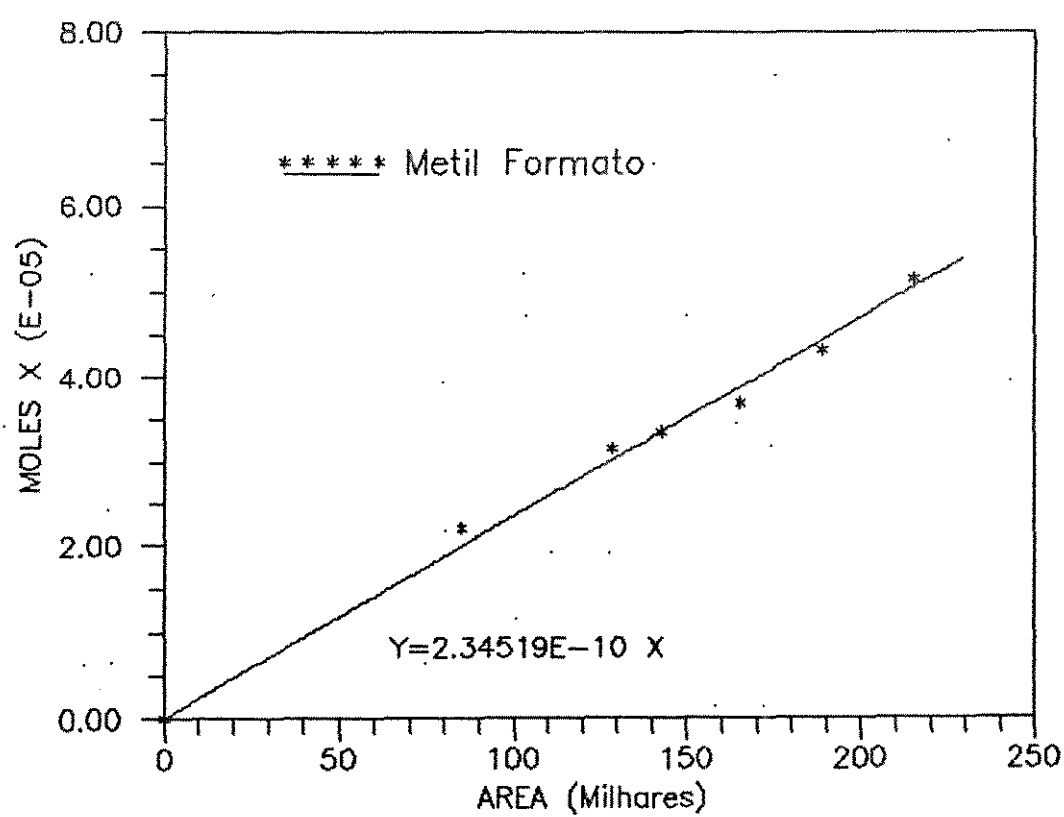
FATORES DE CORREÇÃO DOS CROMATOGRAMAS

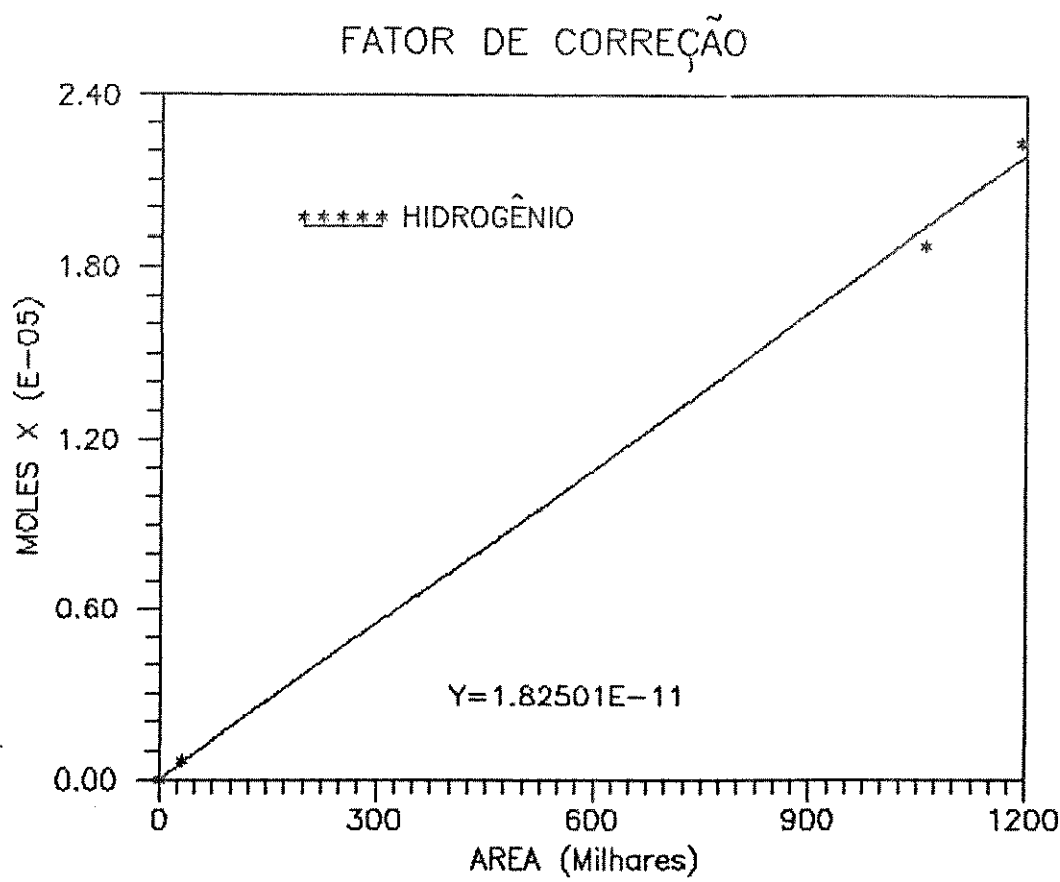
FATOR DE CORREÇÃO



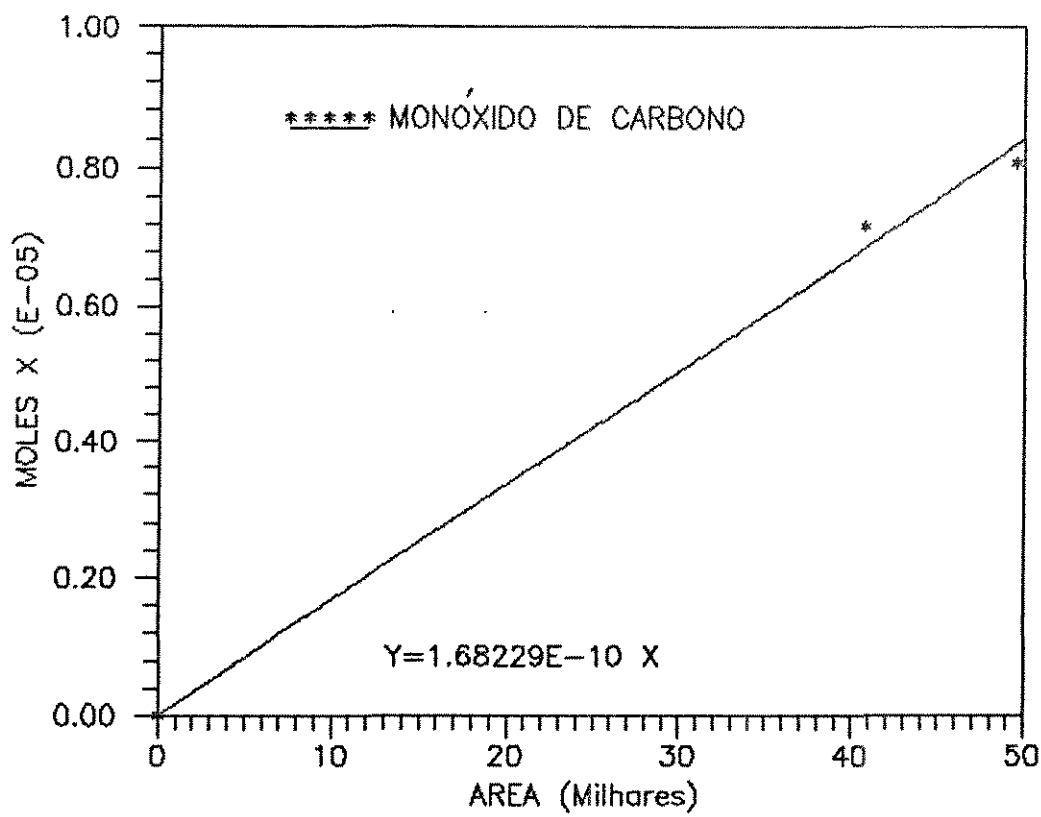
FATOR DE CORREÇÃO



FATOR DE CORREÇÃO[~]



FATOR DE CORREÇÃO



VI. BIBLIOGRAFIA

1. KLIER, K. "Methanol Synthesis". Advances in Catalysis", vol. 31, 242-313, 1982.
2. KLIER, K. et al. "Optical Properties and Eletronic Interaction of Microcrystalline Cu/ZnO Catalysts". The Journal of Physical Chemistry, vol. 83, 3118-3122, 1979.
3. HERMAN, R. G. et al. "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂. Parte I. Phase Composition Eletronic Properties, and Activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ Catalysts". Journal of Catalysis, vol. 56, 407-429, 1979.
4. SABATIER, P. & SENDERS, J. B.. "Nouvelles Méthodes Générales D' Hydrogenation". Ann. de Chim. et de Phys., 418-424, 1905.
5. FROLICH, K. et al. "Decomposition of Methanol by Catalysts Composed of Copper and Zinc". Industrial and Engineering Chemistry, vol. 20, N^o 7, 694-698, 1928.
6. FROLICH, K. et al. "Synthesis of Methanol With Catalysts Composed of Copper and Zinc". Industrial and Engineering Chemistry, vol. 20, N^o12, 1327-1330, 1928.
7. FROLICH, K. et al. "Catalysts for the Formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen". Industrial and Engineering Chemistry, vol. 21, N^o 2, 109-111, 1929.
8. TSUCHIYA, S. & SHIBA, T.. "Mutual of Adsorption of Hidrogen and Carbon Monoxide on a Methanol Synthesis Catalyst".

Journal of Catalysis, vol. 4, 116-122, 1965.

9. TSUCHIYA, S. & SHIBA, T.. "Adsorption Measurement during the Decomposition of Methanol on a Methanol Synthesis catalyst", Journal of Catalysis, vol. 6, 270-277, 1966.

10. MIYAZAKI, E. & YASUMORI, I.. "Kinetics of the Decomposition of Methanol, Formaldehyde and Methyl Formate over a Copper-Wire Surface". Bull. of the Chemical of Japan, vol. 40, 2012-2017, 1967.

11. UENO, A. et al.. "Reaction Intermediates in Methyl Alcohol Decomposition on ZnO". Trans. Faraday Soc., vol. 67, 3585-3589, 1971.

12. KOBAYASHI, H. et al.. "Methanol Reforming Reaction over Copper-Containing Mixed Oxides". Chemistry Letters, 1347-1350, 1976.

13. KOBAYASHI, H. et al.. "Methanol Reforming Reaction over Copper Containing Catalysts - The Effects of Anions and Copper Loading in the Preparation of the Catalysts by Kneading Method". Journal of Catalysis, vol. 69, 487-494, 1981.

14. TAKAHASHI, K. et al.. "Mechanism of Formation of Methyl Formate from Formaldehyde over Copper Catalysts". Chemistry Letters, 1061-1064, 1983.

15. TONNER, S. P. et al.. "Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate Over Copper Catalysts". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., vol. 23, 384-388, 1984.

16. TAWARAH, M. & HANSEN, R. S.. "Kinetics and Mechanism of Methanol Decomposition over Zinc Oxide". Journal of Catalysis, vol. 87, 305-318, 1984.

17. DOHSE, H.. "Zur Kenntnis Heterogener Spaltungsreaktionen III. Der Methanolzerfall an Zinkoxyd". Z. Physikal.Ch., Abt.B. Bd. 8, Heft 3, 159-179, 1930.
18. ROZOVSKI, A. Y. & VYTCNOVA, L. A.. "Decomposition of Methanol on SNM-1 Catalyst". Kinetika i Kataliz, vol. 27, N^o 5, 1261-1264, 1985.
19. CANT, N. W. et al.. "Isotopic Labeling Studies of the Mechanism of Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate over Copper-Basead Catalyst". Journal of Catalysis, vol. 91, 197-207, 1985.
20. MUELLER, L. L. & GRIFFIN, G. L.. "Formaldehyde Conversion to Methanol and Methyl Formate on Copper-Zinc Oxide Catalysts". Journal of Catalysis, vol. 105, 352-358, 1987.
21. SOMA, Y. et al.. "Mechanism of Alcohol Decomposition over Alumina". Trans. Faraday Soc., vol. 65, 2215-2223, 1969.
22. SORUM, P. A.. "Hidrogenlysis of Methylformate to Methanol". 8th Int. Congr. Cat., Berlim, 1984.
23. KUNG, H. H.. "Methanol Synthesis". Catal. Rev.-Sci. Eng., vol 22(2), 235-259, 1980.
24. NAGARJUNAN, T. S. et al.. "Simultaneous Adsorption of Hydrogen and Carbon Monoxide on Zinc Oxide". Journal of Catalysis, vol. 2, 223-229, 1963.
25. DELUZARCHE, A. et al.. "Reactions CO, H₂ - Synthèse de Methanol sur Chromite de Zinc Etude D'Especes Chimisorbees a la Surface du Catalyseur Schemas Reactionnels Possibles". Tetrahedron Letters, vol. 38, 3357-3360, 1977.

26. VEDAGE, G. A. et al. "Chemical Trapping of Surface Intermediates in Methanol Synthesis by Aminas". Journal of Catalysis, vol. 95, 423-434, 1985.
27. BOWKER, R. A. et al. "The Mechanism of Methanol Synthesis on Copper/ Zinc Oxide/ Alumina Catalysts". Journal of Catalysis, vol. 109, 263-273, 1988.
28. BOWKER, M. et al. "Mechanism and Kinetics of Methanol Synthesis on Zinc Oxide". J. C. S. Faraday Trans., vol. 77, 3023-3036, 1980..
29. COBO, A. J. G.. "Desidratação Catalítica do Etanol a Éter Etilico em Alumina". Tese de Mestrado, Unicamp, FEQ, DEQ, 1985.
30. AQUINO, A. D. "Desidratação Catalítica do Etanol a Éter Etilico e Etileno em Alumina". Tese de Mestrado, Unicamp, FEQ, DEQ, 1989.
31. NASCIMENTO, A. F.. "Estudo da Síntese do Metanol". Tese de Mestrado, Unicamp, FEQ, DEQ, 1987.
32. SHUCHARDT, ULF F. "Estudos sobre a Formação e Decomposição de Formatos em Presença de Bases e Compostos Orgânicos. Tese de Livre Docência, Unicamp, Instituto de Química, 1982.
33. BARTEAU, M. A. et al. "Acid-Base Reactions on Solid Surfaces: The Reactions of HCOOH , H_2CO , And HCOOCH_3 With Oxygen on $\text{Ag}(110)$ ". Surface Science, vol. 94, 303-322, 1980.
34. DIETZ, W. A.. "Response Factors for Gas Chromatograph Analysis". Journal of Cromatograph, 68-71, Feb., 1967.

35. TARASOV, A. L. et al. "Study of the Decomposition of Methanol on Supported Palladium Catalysts and of the State of Palladium in them by Spectroscopy (UV, IR, XPS, and ESR) Methods". Kinetika i Kataliz, vol. 27, N^o 5, 1181-1189, 1986.
36. ROBERTS, D. L. & GRIFFIN, G. L. "Combined Infrared and Programmed Desorption Study of Methanol Decomposition on ZnO". Journal of Catalysis, vol. 95, 617-620, 1985.
37. SENGUPTA, G. et al. "Effect of Reduction Conditions upon Metal Area in CuO-ZnO Catalyst". Journal of Catalysis, vol. 67, 223-225, 1981.
38. RUGGERI, O. et al. "Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis. Part 1. A Study of the Reduction Process". Journal of Solid State Chemistry, vol. 42, 120-124, 1982.
39. YASUMORI, I. et al. "Catalytic Decomposition of Methanol over Nickel Wire". Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 40, 1372-1376, 1967.
40. LAWSON, A. & THOMSON, S. J. "Methanol Decomposition on Partially Oxidised Copper Metal". Journal Chem. Soc., 1861-1881, 1964.
41. LORMAND, C. "Industrial Production of Synthetic Methanol". Industrial and Engineering Chemistry, vol. 17, N^o 4, 430-432m 1925.
42. AGNY, R. M. et al. "Synthesis of Methanol from Carbon Monoxide and Hydrogen over a Copper-Zinc Oxide-Alumina Catalyst". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., vol. 24, 50-55, 1985.
43. TAMARU, K. et al. "Reaction Intermediates in Methil Alcohol Decomposition on ZnO". Trans. Faraday Soc., vol.

67, 3585, 1971.

44. SUIBEN, I. & FUDERER-LUETEC, P.. "The Catalytic Decomposition of Methanol by Zinc Oxide". Journal of Catalysis, vol. 4, 109-115, 1965.

45. ROBERTS, D. L. & GRIFFIN, G. L.. "On the Role of Specific Hydrogen Adsorption Sites in Methanol Decomposition on Zinc Oxide". Journal of Catalysis, vol. 101, 201-211, 1986.

46. MACHIELS, C. J. et al.. "Formaldehyde from Methanol". Catalytic Conversions of Synthesis Gas and Alcohols to Chemical, Edited by Richard G. Herman, Plenum Press, New York, 1984.

47. TAKEUCHI, A. & KATZER, J. R.. "Mechanism of Methanol Formation". J. Phys. Chem., vol. 85, 937-939, 1981.

48. SHIMOMURA, K. et al.. "Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst: The Structure of a Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst for Methanol Synthesis". Journal of Catalysis, vol. 4, 116-122, 1965.

49. DELANNAY, F.. "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Chemical Industries, vol. 15, Marcel Dekker Inc., 1984.

50. JENKINS, J. et al.. "Characterized Catalysts Via". Chemtech, 316-320, May, 1977.

51. LARSON, P. E.. "X-Ray Induced Photoelectron and Auger Spectra of Cu, CuO, Cu₂O e Cu₂S Thin Films". Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 4, 213-218, 1974.

52. CULLITY, B. B.. Elements of X-Ray Diffraction,

Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 1967.

53. VOGEL, A. I.. Química Orgânica-Análise Orgânica Qualitativa, Ao Livro Técnico S. A. - Ind. e Com., vol. 1, 335-343, 1984.

54. "Formaldehyde". Enciclopédia of Industrial Chemical Analysis, 100-117, vol. 13, Interscience Publishes, 1971.

55. "Methanol". Enciclopédia of Industrial Chemical Analysis, 102-121, vol.16, Interscience Publishes, 1972.

56. "Éster". Enciclopédia of Industrial Chemical Analysis, 576-590, vol. 8, Interscience Publishes, 1969.

57. BEST, D. & WOJCIECHOWSKI, B. W.. "On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Cumene". Journal of Catalysis, vol.47, 11-27, 1977.

58. JOHN, T. M. & WOJCIECHOWSKI, D. W.. "On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Neutral Distillates". Journal of Catalysis, vol. 37, 241-250, 1975.

59. DANDY, J. A. "Catalytic Dehydrogenation of Methanol over Zinc Oxide and Doped Zinc Oxide". J. Chem. Soc., 5956-5962, 1963.

60. HILL, C. G. "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reator Design". John Wiley & Sons, 1977.

61. PERRY, R. H. & CHILTON, C. H.. Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, 5^o edição, 1973.

62. CIOLA, R.. "Fundamentos da Catálise", Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

63. VAN NESS, H. C. & SMITH, J. M.. Introdução a

Termodinâmica da Engenharia Química, 3^ª edição, Editora Guanabara Dois, 1980.

64. REID, R. C. & PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E., "The Properties of Gases and Liquids". 4^ª edição, McGraw Hill Book Company, 1987.

65. "Manual Prático de Cromatografia em Fase Gasosa". Instituto Brasileiro do Petróleo, Comissão de Laboratório, Grupo Regional da Bahia, 2^ª edição, Rio de Janeiro, 1983.

66. SCHMAL, M. et al. "Reforma com Vapor do Metanol para Produção de Hidrogênio. Estudo Cinético e Envenamento do Catalisador". 2^º Seminário de Catálise, 32-53.

67. MINOCHI, C. et al. "The Catalytic Activities of Methanol Reforming Catalysts and their Preparations". Chemistry Letters, 507-510, 1979.

68. AMPHELETT, J. C. et al. "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol. Part I: The Thermodynamics". The Canadian Journal of Chemical Engineering, 720-727, vol. 59, 1981.

69. AMPHELETT, J. C. et al. "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol. Part II: Kinetics of Methanol Decomposition Using GIRDLER G66B Catalyst". The Canadian Journal of Chemical Engineering, 605-611, vol. 63, 1985.