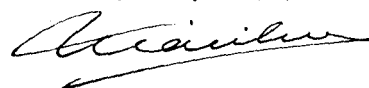


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA SÍNTESE DO METANOL

*Este exemplar corresponde à versão final da  
tese defendida por Alvimar Ferreira do Nascimento,  
e aprovada pela Comissão julgadora em 16/09/1987*

*O Orientador*  


Autor: ALVIMAR FERREIRA DO NASCIMENTO

Orientador: PROF. DR. MARIO DE JESUS MENDES

Tese submetida à Comissão de Pós-Gradua  
ção da Faculdade de Engenharia de Campi  
nas como parte dos requisitos necessá -  
rios para a obtenção do grau de mestre  
em Engenharia Química.

CAMPINAS, SP - BRASIL

Setembro de 1987

**UNICAMP**

## **ESTUDO DA SÍNTESE DO METANOL**

À Graça, Thiago e Ana  
com carinho.

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são dirigidos a todos aqueles que contribuíram para a realização do presente trabalho, e especialmente:

Ao prof. Dr. Mario de Jesus Mendes pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade, em especial aos professores João Jorge Ribeiro Damasceno e Daniel Tostes de Oliveira pelas críticas e sugestões.

Aos amigos Marcos de Souza N. Cardoso e Arislete Dantas de Aquino pela ajuda na montagem experimental e coleta de dados.

À Kátia Mara Daud pelo excelente trabalho de datilografia.

## SUMÁRIO

O interesse no estudo da reação de síntese do metanol baseia-se em dois aspectos principais:

- Por um lado, a obtenção do metanol, um importante produto da indústria química e um combustível automotivo potencial. No Brasil, esta segunda utilização do metanol oferece grandes possibilidades, pelas reservas de madeira, matéria prima básica da produção do monóxido de carbono e hidrogênio, reagentes básicos da reação de síntese.

- Por outro lado, o desafio que representa ao entendimento dos fenômenos catalíticos. A produção do metanol via hidrogenação do monóxido ou dióxido de carbono é, pela termodinâmica, francamente desfavorecida. A síntese só é possível quando é utilizado um catalisador altamente seletivo. O conhecimento profundo do mecanismo da reação poderá tornar ainda mais viável, economicamente, a produção do metanol, quando a pressão de síntese, atualmente na faixa de 50 a 100 atm, puder ser reduzida a níveis de 5 a 10 atm.

Neste trabalho é apresentada uma discussão dos catalisadores e do mecanismo de reação de síntese do metanol, é descrita uma instalação utilizada para coleta de dados cinéticos, e são apresentados os resultados experimentais obtidos.

## SUMMARY

The interest in studying the methanol synthesis reaction is based on two principal aspects:

- On the one hand, the obtainement of methanol, an important product of the chemical industry and a potential automotive fuel. In Brazil, this second methanol usefulness offers large possibilities, owing to its huge reservoirs of wood, a raw material for the sybthesis gas production.

- On the other hand, the challenge that it represents to the understanding of the catalytic phenomena. The methanol production through hidrogenation of carbon monoxide or of carbon dioxide is outspokenly deseteemed by thermodynamics. The synthesis is only possible when a highly selective catalyst is utilized. The knowledge about the reaction mechanism may however have a high economic value, if it makes it possible to reduce the synthesis pressure, today at a value from 50 to 100 atm, to the level of 5 to 10 atm.

In this work we first discuss the catalysts and the reaction mechanism of the methanol synthesis; then we describe the installation utilized to collect kinetic data, and finally we present the experimental results.

## ÍNDICE GERAL

### Capítulo 1: Introdução

|                        |    |
|------------------------|----|
| - Introdução . . . . . | 01 |
|------------------------|----|

### Capítulo 2: Revisão da Literatura

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 2.1 - Introdução . . . . .                                | 03 |
| 2.2 - Histórico . . . . .                                 | 07 |
| 2.3 - Processo ICI . . . . .                              | 09 |
| 2.4 - Atividade do cobre metálico puro . . . . .          | 12 |
| 2.5 - Atividade do óxido de zinco puro . . . . .          | 14 |
| 2.6 - Atividade da mistura cobre-óxido de zinco . . . . . | 15 |
| 2.7 - Mecanismo da reação . . . . .                       | 19 |
| 2.7.1 - Proposição de Natta . . . . .                     | 19 |
| 2.7.2 - Proposição de Klier . . . . .                     | 25 |
| 2.7.3 - Proposição de Chinchén . . . . .                  | 34 |

### Capítulo 3: O Catalisador

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 3.1 - Introdução . . . . .            | 38 |
| 3.2 - Preparação . . . . .            | 42 |
| 3.3 - Caracterização física . . . . . | 44 |
| 3.3.1 - Área superficial . . . . .    | 44 |

### Capítulo 4: Caracterização Cinética

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 4.1 - Introdução . . . . .                           | 49 |
| 4.2 - Descrição da instalação experimental . . . . . | 50 |
| 4.3 - O reator . . . . .                             | 55 |
| 4.4 - Sistema de análise . . . . .                   | 60 |

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| 4.5 - Ativação do catalisador . . . . .  | 64 |
| 4.6 - Resultados experimentais . . . . . | 68 |

### Capítulo 5: Discussão, Conclusões e Sugestões

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 5.1 - Discussão . . . . .                         | 81 |
| 5.1.1 - Método de preparação do catalisador . . . | 81 |
| 5.1.2 - Montagem experimental . . . . .           | 82 |
| 5.1.3 - Sistema de análise . . . . .              | 83 |
| 5.1.4 - Reator . . . . .                          | 84 |
| 5.2 - Conclusões . . . . .                        | 85 |
| 5.2.1 - Área superficial . . . . .                | 85 |
| 5.2.2 - Atividade dos catalisadores . . . . .     | 86 |
| 5.2.3 - Mecanismo de reação . . . . .             | 87 |
| 5.3 - Sugestões . . . . .                         | 93 |

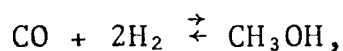
|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . . | 94 |
|--------------------------------------|----|



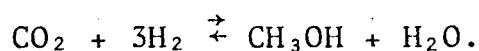
## CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O metanol pode ser produzido tanto via monóxido de carbono como via dióxido de carbono. Duas reações de estequiometria simples estão envolvidas neste processo: a hidrogenação do monóxido de carbono



e a do dióxido de carbono,



Estas duas rotas de reação têm sido assunto de controvêrsia entre os pesquisadores. Se, por um lado, a reação ocorre via monóxido de carbono, o papel do dióxido de carbono seria estabilizar o catalisador no estado mais ativo. Se, por outro lado, a reação ocorre via dióxido de carbono, a função do monóxido seria a produção do dióxido através da reação de "shift".

A hidrogenação de óxidos de carbono pode conduzir à formação de vários produtos. O metanol é produzido somente se um catalisador específico é usado.

Pela importância comercial do metanol, incluído na lista dos vinte produtos mais importantes da indústria química, o estudo da reação de síntese do metanol é de grande in-

teresse, no sentido de se tentar aperfeiçoar o processo de produção.

Os catalisadores utilizados na síntese do metanol constituem-se de misturas binárias ou ternárias. Os primeiros catalisadores empregados, misturas de óxido de zinco e óxido de cromo ou alumínio, são ativos a temperaturas próximas de  $350^{\circ}\text{C}$ , exigindo pressões de operação de 300 a 400 atm. Com a descoberta do cobre como componente ativo da mistura catalítica ternária, as plantas de produção do metanol atualmente operam com pressões de 50 a 100 atm e temperaturas de 200 a  $250^{\circ}\text{C}$ . Apesar da redução da pressão, é evidente que uma maior diminuição a níveis, digamos, de 10 atm é altamente desejada.

O presente trabalho se propõe a:

- Preparar catalisadores à base de Cu/Zn com composições de 30/70% e 67/33% em peso, composições estas que segundo alguns autores<sup>(3,5)</sup> dão o melhor rendimento em metanol.
- Montar uma instalação experimental para teste dos catalisadores;
- Caracterizar física e cineticamente os catalisadores preparados.

Em função de diversas limitações, técnicas, financeiras e de tempo, não foi possível obter medidas quantitativas da atividade, em termos de uma equação da taxa.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

A síntese do metanol consiste na hidrogenação do monóxido de carbono ou do dióxido de carbono, de acordo com as seguintes equações químicas:



Entretanto, a hidrogenação do monóxido de carbono não resulta apenas na formação do metanol. Na tabela 2.1 são listadas, para os vários produtos que podem ser obtidos, as variações das energias livres de Gibbs em função da temperatura. Nota-se que a produção do metanol é termodinamicamente favorável somente para temperaturas abaixo de 140°C. Porém os catalisadores utilizados são ativos para temperaturas subtancialmente mais elevadas.

As reações (II.1) e (II.2) são reversíveis e exotérmicas, com variações de entalpia de (-)24kcal . mol<sup>-1</sup> e (-)15kcal . mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Por um lado, a equação termodinâmica

| Reação \ Temperatura (K)                                                                                  | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$                                                | -6,30  | -0,80  | +5,00  | +10,80 | +16,70 |
| $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$                                                           | -28,57 | -24,31 | -20,02 | -15,73 | -11,44 |
| $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$                                           | -33,87 | -28,56 | -23,01 | -17,29 | -11,44 |
| $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_n + n\text{H}_2\text{O} \text{ (n=2)}$          | -27,23 | -19,34 | -11,10 | -2,67  | +5,90  |
| $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} \text{ (n=2)}$ | -51,32 | -40,46 | -29,18 | -17,62 | -5,87  |

TABELA 2.1 - Entalpia livre de Gibbs (kcal/mol) <sup>(1)</sup>

$$\left[ \frac{\partial \ln K_T}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_P = - \frac{\Delta H^0}{R} \quad (2.1)$$

mostra que um aumento da temperatura provoca uma diminuição da constante de equilíbrio e, conseqüentemente, da conversão de equilíbrio. Por outro lado, a relação entre a conversão de equilíbrio e a pressão é dada pela seguinte equação

$$\left[ \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2}^2} \right]_{\text{eq}} = K_T P^2 \frac{\phi_{\text{CO}} \cdot \phi_{\text{H}_2}^2}{\phi_{\text{CH}_3\text{OH}}}, \quad (2.2)$$

onde se resulta, provavelmente, num acréscimo da conversão de equilíbrio. Portanto, para contralançar uma queda do rendimento causada por um aumento da temperatura, torna-se necessário que o processo de síntese do metanol tenha lugar a altas pressões.

Neste capítulo serão abordados i) um histórico e a descrição dos catalisadores e, ii) um estudo das proposições de mecanismos e equações da taxa de reação.

Quanto à evolução do processo de síntese, as condições de operação usadas inicialmente na produção do metanol eram, como se viu, da ordem de 300 a 350 atm e 300 a 400°C. No decorrer das últimas seis décadas, estas condições foram drasticamente alteradas para pressões de 50 a 100 atm e temperaturas de 200 a 250°C. Esta alteração deveu-se essencialmente, à introdução do componente cobre nos catalisadores da síntese do metanol.

Quanto ao mecanismo e taxa de reação será feita uma descrição da proposição do mecanismo elaborada por Natta

e colaboradores<sup>(1,2)</sup>, seguida da descrição de duas outras propostas. A primeira, sugerida por Klier e colaboradores<sup>(6)</sup>, os quais propõem que o metanol é produzido pela hidrogenação do monóxido de carbono adsorvido pelo cobre no estado de oxidação intermediário; o papel do dióxido de carbono seria o de manter o sítio ativo  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . A segunda proposição, formulada por Chinchén e outros<sup>(8)</sup>, os quais afirmam que o metanol é formado pela hidrogenação do dióxido de carbono adsorvido nos outros componentes do catalisador que não o cobre. Este adsorve o hidrogênio e é ativo tanto no estado de oxidação intermediário como na forma reduzida. Estas duas proposições de mecanismo, embora conflitantes, convergem, porém, na fundamental importância atribuída ao componente cobre na mistura catalítica.

## 2.2 - HISTÓRICO

A produção industrial do metanol foi pela primeira vez realizada pela B.A.S.F. (1923) utilizando catalisadores à base de  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ . Esses catalisadores são ativos a temperaturas de 320 a 380°C, exigindo que o processo de síntese tenha lugar a pressões da ordem de 340 atm<sup>(1,2)</sup>.

Atribui-se a M. Patart<sup>(3)</sup> a descoberta de catalisadores ativos na síntese do metanol à base de cobre, possibilitando o surgimento de processos com pressões de 150 a 200 atm e temperaturas de 300 a 600°C.

Sabatier e colaboradores<sup>(3)</sup> empregaram pela primeira vez a decomposição do metanol como modelo para o desenvolvimento de catalisadores ativos para a síntese do metanol. Os resultados de seus trabalhos foram a descoberta de vários catalisadores, inclusive o cobre, que eram ativos para a decomposição. Contudo, houve pouco sucesso na aplicação destes catalisadores na reação de síntese.

A partir dos trabalhos de Patart, Frolich e colaboradores<sup>(3)</sup> investigaram o efeito promocional de catalisadores  $\text{CuO/ZnO}$  na síntese do metanol. Estes investigadores prepararam vários catalisadores do tipo  $\text{CuO/ZnO}$  numa ampla faixa de composição, desde óxido de cobre puro a óxido de zinco puro, obtidos por co-precipitação dos hidróxidos a partir de soluções de nitratos por ação da amônia, calcinação a 220°C e redução pelo metanol entre 200 a 220°C. Esses catalisadores foram testados com parâmetros de operação de 204 atm e 360°C. Os autores verificaram que enquanto o óxido de cobre, que sob as condições de redução a 200°C se encontrava

na forma metálica, possuía alguma atividade catalítica na decomposição, ele não possuía nenhuma atividade na síntese do metanol. Por outro lado, o óxido de zinco apresentava uma boa atividade catalítica, tanto para a decomposição como para a síntese do metanol. A taxa máxima das reações de síntese e decomposição foi observada para o catalisador CuO/ZnO nas proporções de 30/70% em peso.

Em 1955, Natta<sup>(1,2)</sup>, após um minucioso trabalho de revisão, concluiu que o uso da mistura catalítica cobre-ôxido de cromo era impraticável devido à sua baixa resistência ao choque térmico, baixa reprodutividade e alta sensibilidade ao envenenamento químico.

Por volta de 1960, sob a liderança da ICI, logo seguida por outras companhias, foram desenvolvidos os procesos de síntese à baixa pressão (50 a 100 atm), utilizando-se o catalisador ternário cobre-óxido de zinco-alumina.

Em comparação com os processos anteriores de alta pressão, que, tipicamente, operavam a 300-350 atm e 350°C, os processos a baixa pressão trouxeram enorme vantagem econômica e operacional, a tal ponto que, após 1967, praticamente todas as instalações industriais para a produção do metanol existentes operam a baixa pressão.



### 2.3 - PROCESSO ICI

Como referido anteriormente, o primeiro processo eficiente de produção do metanol a baixa pressão foi introduzido pela ICI nos anos 60. Um fluxograma simplificado desse processo, publicado por Bøwker<sup>(4)</sup>, é mostrado na Figura 2.1. A finalidade de se descrever aqui tal processo não é a de apresentar um estudo detalhado, mas sim de situar o presente trabalho no contexto da produção industrial do metanol.

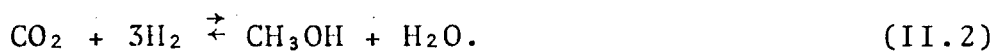
A partir do hidrodessulfurizador, o gás natural passa por um reformador a vapor para conversão em, principalmente, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. O gás de síntese que alimenta o conversor tem uma composição de cerca de 10% de CO, com uma pequena porcentagem de CO<sub>2</sub>, sendo o restante constituído de H<sub>2</sub>.

O conversor de metanol opera com pressões de 50 a 100 atm e temperatura de 250°C. O catalisador utilizado pela ICI é uma mistura ternária de cobre/óxido de zinco/alumina.

Preponderantemente duas reações são supostas ocorrerem neste processo: A primeira é a hidrogenação do monóxido de carbono



uma reação, como se viu, razoavelmente exotérmica. A segunda reação que provavelmente ocorre é a hidrogenação do dióxido de carbono



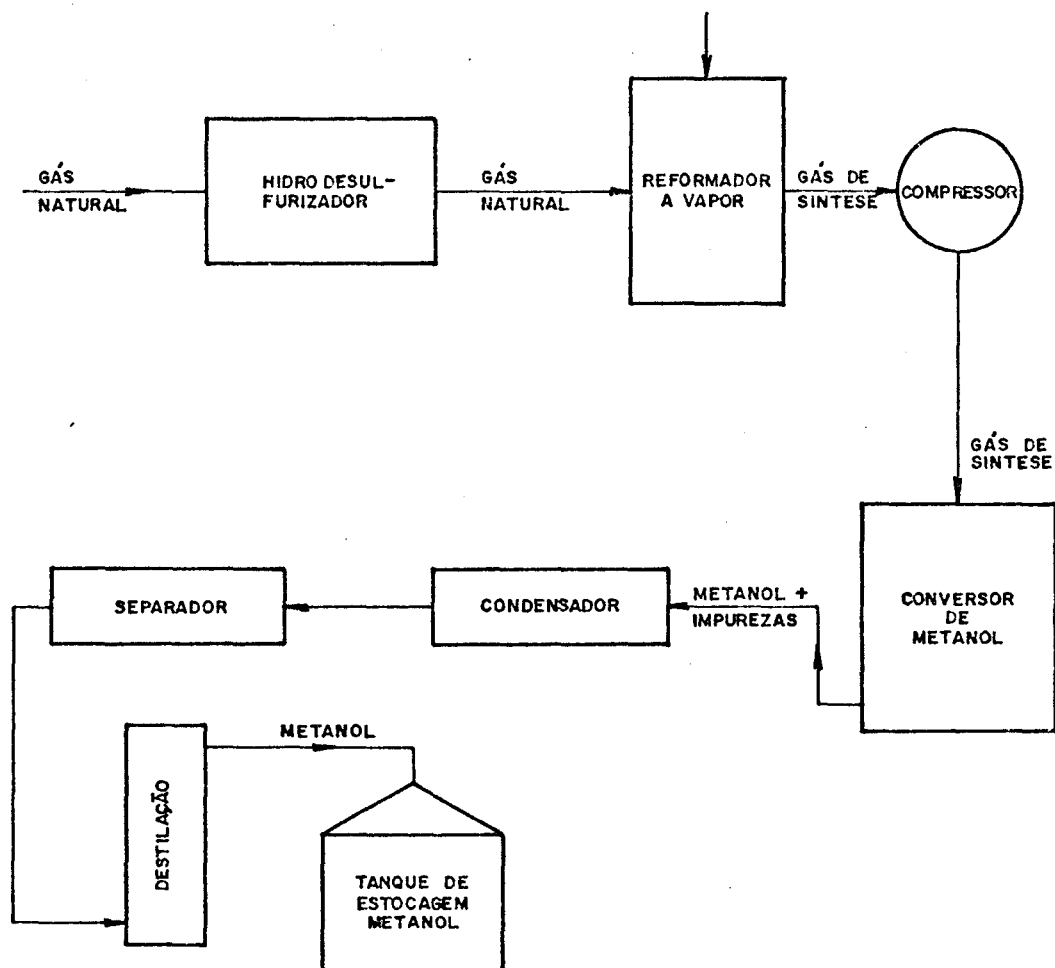


Figura 2.1 - Fluxograma simplificado de uma instalação industrial típica de conversão de gás natural para metanol<sup>(4)</sup>.

Trata-se de uma reação também exotérmica. Além das duas reações acima, supõe-se ainda que a reação



ocorra no conversor de metanol com  $\Delta H_R = (-)10\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Supondo que a síntese do metanol ocorra pelas reações (II.1) ou (II.2), a reação (II.3) seria responsável pela manutenção da concentração dos reagentes na mistura reacional.

## 2.4 - ATIVIDADE DO COBRE METÁLICO PURO

A questão da atividade do cobre metálico puro tem gerado muitas controvérsias entre os pesquisadores da síntese do metanol. Recentes trabalhos de Klier e outros<sup>(3)</sup> levaram a resultados que podem elucidar o tema em questão.

Os autores prepararam um catalisador de cobre a partir do nitrato de cobre, pela adição lenta de carbonato de sódio, obtendo-se como precipitado o tri-hidroxinitrato de cobre II  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$ . Em seguida este precipitado foi cuidadosamente lavado e calcinado a temperatura não excedendo a  $350^\circ\text{C}$ ; a análise de difração de raio X da amostra calcinada evidenciou a presença de somente óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ); cuidadosas análises químicas não revelaram nenhuma presença de impurezas tais como Na, N, Fe, Cl e S.

Esse catalisador foi então testado numa instalação convencional de medida de atividade catalítica da síntese do metanol, inicialmente fazendo-se a redução por uma corrente de 2% de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$  a  $250^\circ\text{C}$ . A mistura reagente era composta de  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  (24/6/70% em volume). Os parâmetros de operação eram de 75 atm e  $250^\circ\text{C}$  a uma taxa de 15 litros (CNTP)/hr em 16g de catalisador.

A análise dos efluentes do reator, através da cromatografia gasosa, apresentou os seguintes resultados: a conversão do carbono em metanol foi menor que 0,001%, nenhum dimetil éter foi detectado e produziram-se pequenas quantidades de água (0,005%) e metano (0,036%)\*. A área superficial do

---

\* A difração de raio-X determinou que o cobre se encontrava na forma metálica.

catalisador após o uso, medida pela quantidade de gás adsorvido e usando a teoria de BET\*, foi de  $0,43\text{m}^2/\text{g}$  e a análise do catalisador pela espectrometria AUGER, também após o uso, não evidenciou nenhum outro elemento além do cobre e oxigênio.

Este conjunto de experimentos permitiu a Klier<sup>(3)</sup> concluir, que os catalisadores à base de cobre puro são muito pouco ativos na síntese do metanol em processos à baixa pressão ( $75\text{ atm}$  e  $250^\circ\text{C}$ ).

---

\* A teoria de BET será descrita com maiores detalhes no Capítulo 3.

## 2.5 - ATIVIDADE DO ÓXIDO DE ZINCO PURO

Experimentos semelhantes aos realizados com o cobre metálico puro, conforme descrito anteriormente, foram efetuados para o óxido de zinco puro. O catalisador foi obtido a partir de soluções aquosas de nitrato de zinco e carbonato de sódio, obtendo-se como precipitado o hexa hidroxicarbonato de zinco  $[Zn_5(OH)_6(CO_3)_2]$ , que após a calcinação formou o óxido de zinco. Redução, teste e análise em condições idênticas às do cobre metálico puro mostraram um rendimento de  $10^{-9}$  kg de metanol por metro quadrado de catalisador por hora, e uma área superficial de 40 m<sup>2</sup>/g.

Estes experimentos permitiram concluir que o óxido de zinco puro é muito pouco ativo para a síntese do metanol em processos de baixa pressão (75 atm a 250°C). Esta conclusão diverge, em parte, das descobertas anteriores (Frolich, Natta e outros), de que o óxido de zinco puro é altamente ativo para pressões acima de 200 atm e temperaturas maiores que 350°C.

Outros óxidos, tais como óxidos de cromo e alumínio, possuem atividades ainda mais baixas que a do óxido de zinco puro. Portanto não se tem conhecimento até o presente momento de um catalisador, constituído de um único componente, ativo para a síntese do metanol a baixas temperaturas e pressões.

## 2.6 - ATIVIDADE DA MISTURA COBRE-ÓXIDO DE ZINCO

Conforme já citado neste trabalho, é de concordância geral que as misturas catalíticas binárias ou ternárias são bem mais ativas que seus componentes individuais.

Um estudo sobre os catalisadores da síntese do metanol foi realizado por Herman e outros<sup>(5)</sup>, os quais analisaram, para todas as etapas de preparação e uso, a morfologia, a composição de fase, as propriedades eletrônicas e a composição elementar de misturas Cu/ZnO.

Através da precipitação a partir de nitratos de zinco e cobre pelo carbonato de sódio<sup>\*</sup>, foram obtidos precipitados numa ampla faixa de composição. Análise de raio-X evidenciou a presença de três compostos:

- (1) -  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
- (2) -  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$
- (3) -  $(\text{Cu},\text{Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

A proporção relativa destes compostos é determinada pela razão entre as quantidades iniciais de cobre e zinco nas soluções reagentes, como mostra a figura 2.2.

Após a etapa final de calcinação a 350°C, a amostra revelou a presença de apenas dois compostos: óxido de cobre e óxido de zinco (figura 2.3). Pesquisas realizadas por Mehta e colaboradores<sup>(11)</sup> corroboram com as determinações sobre a morfologia destes óxidos obtidas por Herman e outros<sup>(5)</sup>. Foram detetadas duas morfologias distintas para o óxido de zinco: uma, na qual o óxido de zinco tem a forma de uma rede de finos cristalitos, para concentrações de cobre de 0 a 30%, e ou

<sup>\*</sup> Este método de preparação será descrito no Capítulo 3.

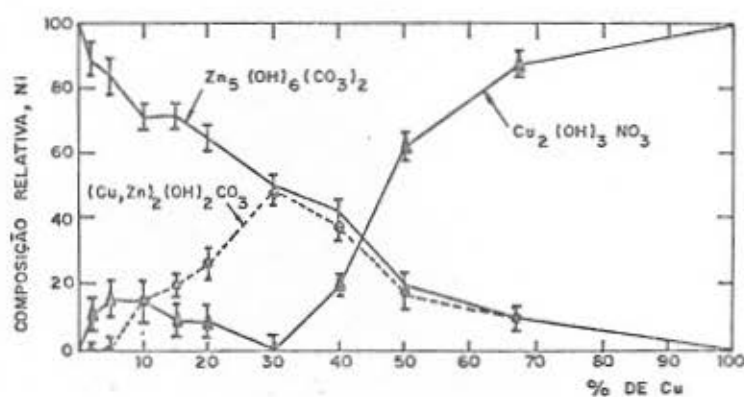


Figura 2.2 - Perfil de composição do sistema Cu/ZnO no precipitado<sup>(5)</sup>.

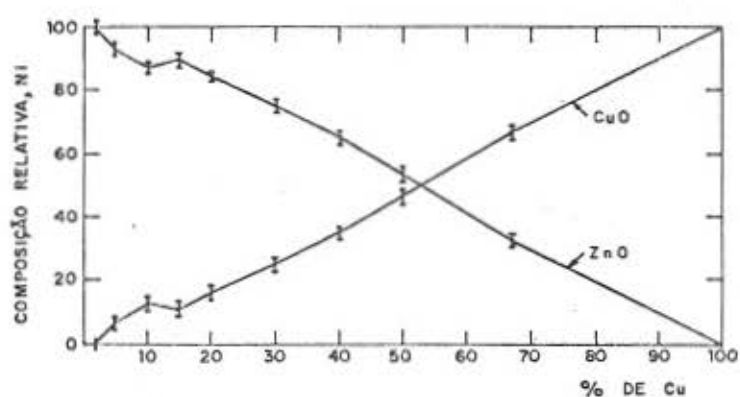


Figura 2.3 - Perfil de composição para o sistema Cu/ZnO na amostra calcinada<sup>(5)</sup>.



tra, em que ele tem a forma de plaquetas hexagonais, para altas concentrações de cobre. Estas morfologias distintas são influenciadas pela quantidade dos compostos no precipitado. Para concentrações de cobre de até 30%, o composto  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  está presente em maior quantidade. O aparecimento de plaquetas hexagonais e o crescimento das partículas de óxido de zinco coincide com o aparecimento de maior quantidade de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  no precipitado. O composto  $(\text{Cu},\text{Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  parece não influenciar a morfologia do óxido de zinco. Análises realizadas em etapas posteriores de redução e uso acusaram a presença de cobre metálico e óxido de zinco. A morfologia do óxido de zinco não se alterou com a passagem da etapa de calcinação para a de redução e de uso. Entretanto, o cobre apresentou duas morfologias distintas, dependendo da concentração do mesmo no precipitado: primeiro, para concentrações de 0 a 30%, o cobre assumiu a forma esférica regular; segundo, para concentrações superiores a 30%, o cobre apresentou-se na forma irregular. Na forma calcinada os autores observaram que cerca de 2 a 4% de  $\text{CuO}$  estava dissolvido na fase  $\text{ZnO}$ . Na forma reduzida essa dissolução aumentou para cerca de 12%. Além do mais, medidas óticas, realizadas com o catalisador binário  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ , revelaram um novo e forte espectro de absorção no infra-vermelho diferente de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  metal ou íons  $\text{Cu}^{2+}$  no óxido de zinco. O espectro mais pronunciado ocorreu no catalisador  $\text{Cu}/\text{ZnO}:30/70$ . Esse tipo de absorção foi atribuído à espécie  $\text{Cu}^+$  dissolvida no  $\text{ZnO}$ . A dissolução e estabilidade do  $\text{Cu}^+$  no óxido de zinco é favorecida pelo fato daquele ( $\text{Cu}^+$ ) ser isoeletrônico ao  $\text{Zn}^{2+}$ . A quantidade de óxido de cobre na forma calcinada e de cobre metálico

na forma reduzida dissolvida na fase óxido de zinco está relacionada com a formação e a composição do precipitado. Para catalisadores de 0 a 30% de cobre, o composto predominante no precipitado é o carbonato  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , que contém uma mistura íntima de cobre e zinco e dará, provavelmente, uma fina interdispersão do cobre no 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.

Medidas de atividade de catalisadores Cu/ZnO revelaram que o catalisador mais ativo na síntese do metanol é o CuO/ZnO com proporção 30/70. Coincidentemente, este catalisador contém a maior quantidade relativa do composto  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Herman e outros<sup>(5)</sup> concluíram então que a atividade da mistura catalítica binária é determinada pelo cobre dissolvido na fase zinco, estando aquele no estado de oxidação intermediário  $\text{Cu}^+$ .

## 2.7 - MECANISMO DA REAÇÃO

### 2.7.1 - Proposição de Natta

Uma das primeiras tentativas de elucidar o mecanismo e determinar a equação da taxa da reação de síntese do metanol foi feita por Natta e colaboradores<sup>(1,2)</sup>, baseada em dados experimentais e no modelo de Hougen-Watson. Estes autores consideraram que a fase gasosa era constituída por uma mistura ideal valendo, portanto, a igualdade:

$$a_i = x_i \phi_i P, \quad (2.3)$$

onde:

$a_i$  = atividade do componente i na fase gasosa;

$P$  = pressão total do sistema, [atm];

$x_i$  = fração molar do componente i;

$\phi_i$  = coeficiente de fugacidade do componente i puro calculado para a pressão  $P$  e temperatura do experimento.

Segundo esses pesquisadores, a reação de síntese do metanol consiste na adsorção dos reagentes, reação na superfície entre moléculas e dessorção dos produtos. O mecanismo para a quimissorção dos reagentes é:



onde  $L$  representa o sítio ativo e o asterisco indica que a espécie está adsorvida.

A taxa de reação é dada por  $r = \frac{1}{w} \frac{dx}{dt}$ , onde  $x$  é o número de moles adsorvido,  $w$  é a massa de catalisador e  $r$  é a taxa líquida de adsorção (a diferença entre a adsorção e dessorção expressa como o número de moles adsorvido por grama de catalisador na unidade de tempo). Para a adsorção do monóxido de carbono e hidrogênio as equações das taxas terão as expressões:

$$r_{CO} = k'_{CO} a_{CO} C_L - k''_{CO} C_{CO} \quad (2.4)$$

$$r_{H_2} = k'_{H_2} a_{H_2} C_L - k''_{H_2} C_{H_2} \quad (2.5)$$

onde:

$k'$  = constante da taxa de adsorção

$k''$  = constante da taxa de dessorção

$C_L$  = concentração molar dos sítios ativos livres por unidade de massa do catalisador

$a_i$  = atividade do componente considerado na interface catalisador-gás.

$C_{CO}$ ,  $C_{H_2}$  = concentração de CO e  $H_2$ , respectivamente, em moles adsorvidos por unidade de massa do catalisador.

Dois mecanismos distintos foram propostos para a reação na superfície:

## 1. Reação bimolecular



## 2. Reação trimolecular



A etapa de dessorção do produto consiste na reação



cuja equação da taxa é dada por

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k'_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}} - k''_{\text{CH}_3\text{OH}} a_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{L}}. \quad (2.6)$$

A taxa da reação na superfície entre espécies molecularmente adsorvidas é uma função do tipo

$$r = k'f(s, C_{\text{LO}}, C_{\text{CO}}, C_{\text{H}_2}) - k''f(s, C_{\text{LO}}, C_{\text{L}}, C_{\text{CH}_3\text{OH}}),$$

onde:

$s$  = número de centros ativos adjacentes a um dado sítio;

$C_{\text{LO}}$  = concentração molar dos sítios ativos por unidade de massa do catalisador.

Caso a reação seja cineticamente de terceira ordem (equação química (II.8)) resulta:

$$r = k' \frac{s^2 C_{CO} C_{H_2}^2}{2 C_{L_0}^2} - k'' \frac{s^2 C_{CH_3OH} C_L^2}{2 C_{L_0}^2} \quad (2.7)$$

Através de observações experimentais, Natta concluiu que tanto a etapa de adsorção dos reagentes como a de dessorção dos produtos eram processos rápidos. Admitindo, portanto, tais processos em equilíbrio, as concentrações de reagentes e produtos adsorvidos são calculadas pelas equações (2.4), (2.5) e (2.6) obtendo-se:

$$C_{CO} = K_{CO} a_{CO} C_L \quad K_{CO} = k'_{CO} / k''_{CO} \quad (2.8)$$

$$C_{H_2} = K_{H_2} a_{H_2} C_L \quad K_{H_2} = k'_{H_2} / k''_{H_2} \quad (2.9)$$

$$C_{CH_3OH} = K_{CH_3OH} a_{CH_3OH} C_L, \quad K_{CH_3OH} = \frac{k''_{CH_3OH}}{k'_{CH_3OH}} \quad (2.10)$$

A concentração dos sítios ativos livres é dada pela diferença entre os sítios ativos totais e aqueles ocupados por reagentes e produtos adsorvidos:

$$C_L = C_{L_0} - (C_{CO} + C_{H_2} + C_{CH_3OH}) \quad (2.11)$$

Com a substituição das concentrações dos componentes adsorvidos, dadas pelas equações (2.8), (2.9) e (2.10), na expressão acima, tem-se:

$$C_L = \frac{C_{LO}}{1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH}} \quad (2.12)$$

As expressões acima substituídas nas equação (2.7) dão:

$$r = \frac{k' s^2 C_{LO} K_{H_2}^2 K_{CO} a_{CO} a_{H_2} - k'' C_{LO} K_{CH_3OH} a_{CH_3OH}}{2(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH})^3} \quad (2.13)$$

ou

$$r = \frac{k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2 (a_{CO} a_{H_2}^2 - \frac{k'' K_{CH_3OH} a_{CH_3OH}}{k' K_{CO} K_{H_2}^2})}{2(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH})^3} \quad (2.14)$$

Mas,  $\frac{k'}{k''} = K^*$ , constante de equilíbrio da reação na superfície do catalisador. A constante de equilíbrio termodinâmica do processo está, pois, relacionada com as constantes de equilíbrio das etapas intermediárias:

$$\frac{K^* K_{CO} K_{H_2}^2}{K_{CH_3OH}} = K_{eq} \quad (2.15)$$

Com a substituição da equação (2.15) em (2.14) e fazendo  $a_i = \phi_i P_i$ , onde  $P_i$  é a pressão parcial do componente  $i$ , tem-se:

$$r = \frac{k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2 (\phi_{CO}^p \phi_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{1}{K_{eq}} \phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH} K_{CH_3OH})}{2(1 + \phi_{CO}^p \phi_{CO} K_{CO} + \phi_{H_2}^p P_{H_2} K_{H_2} + \phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH} K_{CH_3OH})^3} \quad (2.16)$$

Com a divisão do numerador e denominador da expressão anterior por  $\frac{1}{2} k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2$ , obtêm-se finalmente

$$r = \frac{\phi_{CO}^p \phi_{CO} \phi_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{1}{K_{eq}} \phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH}}{\left( A + B \phi_{CO}^p \phi_{CO} + C \phi_{H_2}^p p_{H_2} + D \phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH} \right)^{\frac{1}{3}}}, \quad (2.17)$$

onde:

$$A = \frac{1}{\left( \frac{1}{2} k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{\frac{1}{3}}},$$

$$B = \frac{K_{CO}}{\left( \frac{1}{2} k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{\frac{1}{3}}},$$

$$C = \frac{K_{H_2}}{\left( \frac{1}{2} k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{\frac{1}{3}}},$$

$$D = \frac{K_{CH_3OH}}{\left( \frac{1}{2} k' s^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{\frac{1}{3}}}.$$

Considerando agora o mecanismo com reação bimolecular em que a etapa limitante seria a formação do formaldeído (II.6), Natta obteve a seguinte expressão da taxa:

$$r = \frac{\phi_{CO}^p \phi_{CO} \phi_{H_2}^p p_{H_2} - \frac{\phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH}}{\phi_{H_2}^p p_{H_2} K_{eq}}}{\left( A + B \phi_{CO}^p \phi_{CO} + C \phi_{H_2}^p p_{H_2} + D \frac{\phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH}}{\phi_{H_2}^p p_{H_2}} + E \phi_{CH_3OH}^p \phi_{CH_3OH} \right)^2} \quad (2.18)$$



Do mesmo modo, Natta e colaboradores obtiveram equações da taxa considerando limitantes todas as outras etapas, tanto para o mecanismo bimolecular como o trimolecular.

As grandezas A, B, C, D e E são funções das constantes de equilíbrio da adsorção do monóxido de carbono e hidrogênio, da concentração total dos sítios ativos e, também da constante da taxa da reação na etapa limitante. Conclui-se que A, B, C, D e E são positivas e variam com a temperatura. A partir dos dados experimentais de pressões parciais e taxa de reação estas grandezas podem ser determinadas. Esses pesquisadores comprovaram que a condição citada (A, B, C, D e E positivas e função da temperatura) foi verificada apenas para a equação (2.17), concluindo, portanto, que a síntese do metanol pode ser explicada por um mecanismo com reação de terceira ordem na superfície do catalisador.

#### 2.7.2 - Proposição de Klier

Em geral os processos a baixa pressão e baixa temperatura utilizam uma mistura reacional contendo, além do monóxido de carbono e hidrogênio, dióxido de carbono. Klier e colaboradores <sup>(6)</sup> investigaram o efeito do CO<sub>2</sub> e propuseram uma equação da taxa que levasse em conta este efeito. Como se vê, a equação cinética proposta por Natta para o processo de síntese do metanol a altas pressões não considera o efeito do CO<sub>2</sub>. Contudo, a comparação de medidas experimentais da taxa de produção do metanol utilizando mistura reacional rica em CO<sub>2</sub>, com os valores fornecidos pela equação proposta por Natta, (2.17), revelam substanciais desvios, evidência da ne-

cessidade de se levar em consideração o efeito da presença do  $\text{CO}_2$ .

Bakemeir e outros<sup>(6)</sup> obtiveram a seguinte expressão da taxa, usando o catalisador  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

$$r = A e^{-E/RT} \times \frac{p_{\text{CO}}^n p_{\text{H}_2}^m [1 - p_{\text{CH}_3\text{OH}} / (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 K_{\text{eq}})]}{1 + D e^{F/RT} p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2}} \quad (2.19)$$

Esta equação indica que o rendimento em metanol cresce com o aumento do  $\text{CO}_2$ , atribuindo, portanto, a este componente o papel de apenas inibidor da síntese do metanol.

Uma outra equação da taxa que leva em conta o efeito do  $\text{CO}_2$  para processo a baixas pressões, com o catalisador  $\text{Cu-ZnO-Alumina}$ , foi apresentada por Andrew<sup>(6)</sup> por volta de 1980, com a seguinte forma:

$$r = k p_{\text{H}_2}^{0,7} p_{\text{CO}_2}^{0,2 \text{ a } 0,6} \phi_{\text{CO}_2} \quad (2.20)$$

Embora a função  $\phi_{\text{CO}_2}$  não tenha sido determinada explicitamente, foi notado que a taxa de produção do metanol atinge um máximo para  $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} \approx 0,01$ .

Conforme citado anteriormente, Klier e colaboradores<sup>(6)</sup> propuseram uma equação cinética para a síntese do metanol (para catalisadores binários) onde a dependência do  $\text{CO}_2$  está presente. No que diz respeito ao papel do  $\text{CO}_2$ , estes pesquisadores focalizaram questões tais como:

- A substituição de monóxido por dióxido de carbono na mistura reacional tem um verdadeiro efeito de promover a reação de síntese do metanol?

- Qual a razão  $\text{CO}_2:\text{CO}$  que implica na taxa máxima de produção do metanol?
- Qual o mecanismo cinético de atuação do dióxido de carbono sobre o catalisador?

Para responder tais questões foram feitas experiências onde a atividade do catalisador  $\text{Cu/ZnO}$  com proporção 30/70 foi testada para temperaturas de 225, 235 e 250°C. A composição da mistura reacional  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  variou desde 0/30/70 a 30/0/70, tendo sido utilizadas também misturas de  $\text{CO}_2/\text{Argônio}/\text{H}_2$  em proporções de 6/24/70 e Argônio/ $\text{CO}/\text{H}_2$  a 6/24/70. As medidas da conversão em estado estacionário são apresentadas na Tabela 2.2. Pode-se observar que existe, de fato, variação da conversão em função da relação entre as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  no gás de síntese. Além do mais, a substituição tanto do  $\text{CO}_2$  como do  $\text{CO}$  pelo Argônio implica em um decréscimo substancial na porcentagem de carbono convertido em metanol. Portanto, o que determina a conversão máxima é a razão entre os reagentes  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . Observa-se, ainda, que o metano, um subproduto da reação, aparece na mistura reacional com teor de  $\text{CO}_2$  superior a 20%.

Outras observações feitas por estes pesquisadores dizem respeito ao estado transiente. Alterações na composição da mistura reacional  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ , para uma mesma amostra de catalisador e mesmas condições operacionais, evidenciam que a conversão depende apenas da composição da mistura reacional e independe do histórico do sistema. Entretanto, um catalisador exposto por um prolongado período de tempo a uma mistura isenta de  $\text{CO}_2$ , ao entrar em contato com este reagente, recupera sua atividade apenas parcialmente e, mesmo assim, o tempo ne

| Composição do gás<br>$\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ | Temperatura<br>$^{\circ}\text{C}$ | Porcentagem de conversão do carbono para |               |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|---------------|
|                                                         |                                   | $\text{CH}_3\text{OH}$                   | $\text{CH}_4$ |
| 0/30/70                                                 | 225                               | 4,9                                      | 0             |
|                                                         | 235                               | 8,8                                      | 0             |
|                                                         | 250                               | 12,1                                     | 0             |
| 2/28/70                                                 | 225                               | 36,5                                     | 0             |
|                                                         | 235                               | 50,7                                     | 0             |
|                                                         | 250                               | 68,3                                     | 0             |
| 4/26/70                                                 | 225                               | 19,6                                     | 0             |
|                                                         | 235                               | 33,1                                     | 0             |
|                                                         | 250                               | 56,5                                     | 0             |
| 6/24/70                                                 | 225                               | 18,2                                     | 0             |
|                                                         | 235                               | 33,5                                     | 0             |
|                                                         | 250                               | 59,2                                     | 0             |
| 8/22/70                                                 | 225                               | 17,7                                     | 0             |
|                                                         | 235                               | 33,4                                     | 0             |
|                                                         | 250                               | 54,4                                     | 0             |
| 10/20/70                                                | 225                               | 11,9                                     | 0             |
|                                                         | 235                               | 26,5                                     | 0             |
|                                                         | 250                               | 45,1                                     | 0             |
| 20/10/70                                                | 225                               | 8,0                                      | 2,8           |
|                                                         | 235                               | 12,0                                     | 2,6           |
|                                                         | 250                               | 22,5                                     | 2,5           |
| 30/0/70                                                 | 225                               | 6,5                                      | 4,1           |
|                                                         | 235                               | 7,4                                      | 3,5           |
|                                                         | 250                               | 9,7                                      | 2,5           |
| $\text{CO}_2/\text{Ar}/\text{H}_2 =$<br>6/24/70         | 250                               | 3,0                                      | 1,5           |
| $\text{Ar}/\text{CO}/\text{H}_2 =$<br>6/24/70           | 250                               | 12,2                                     | 0             |

TABELA 2.2 - Conversão a metanol e metano sobre catalisador  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ , a pressão de 75 atm e HSV de 6100 li - tros/(kg catalisador)hora<sup>(6)</sup>

cessário para atingir o estado estacionário é muito grande.

Quanto à caracterização, Klier e colaboradores observaram que o tamanho médio das partículas do catalisador permanecia inalterado quando estas eram expostas a várias composições de mistura reacional. Medidas da área superficial, entretanto, revelaram um decréscimo de 40 para  $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando o teor de  $\text{CO}_2$  aumentou de 0 para 30%. Concluíram os autores, então, que esta diminuição da área, decorria do preenchimento de microporos do catalisador pelo  $\text{CO}_2$ . A área superficial original ( $\approx 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) pode ser recuperada pelo tratamento térmico a vácuo.

Klier e colaboradores<sup>(6)</sup> sintetizaram, então, todas estas observações em quatro postulados, base do seu modelo cinético. São eles:

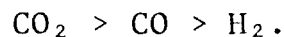
- 1) A taxa de conversão do metanol aumenta substancialmente com a adição de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou mesmo pequenas quantidades de oxigênio\*\*. O catalisador é irreversivelmente desativado por exposição prolongada em mistura reacional isenta de  $\text{CO}_2$ .
- 2) Um catalisador, tendo sido reduzido pelo hidrogênio a  $250^\circ\text{C}$ , pode ser reduzido pelo monóxido de carbono, à mesma temperatura, com o aparecimento de  $\text{CO}_2$ . Este catalisador reduzido pelo CO, quando exposto ao  $\text{CO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$ , é reoxidado e CO é convertido em  $\text{CO}_2$ .

---

\* Não se pode atribuir o aumento da taxa à hidrogenação direta do  $\text{CO}_2$  a metanol. A taxa de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  é muito mais baixa que a do CO. Na síntese do metanol com  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2 = 6/24/70$  constatou-se que cerca de 95% do rendimento do metanol era devido ao consumo de CO. E o rendimento com o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  na ausência de CO é baixo. Outra evidência é que o fato de que  $\text{CO}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$  como mistura reagente produz menos metanol que  $\text{Ar}/\text{CO}/\text{H}_2$ , tabela 2.2.

\*\* A adição do  $\text{H}_2\text{O}$  e oxigênio na mistura reacional tem o mesmo efeito do  $\text{CO}_2$ , qual seja a estabilização do cobre no seu estado de oxidação intermediário (5). Estudos posteriores têm evidenciado que a  $\text{H}_2\text{O}$  tem um efeito de promoção superior ao  $\text{CO}_2$  (7).

- 3) A atividade do catalisador é função da concentração do cobre no estado amorfo\*.
- 4) A ordem da força de adsorção dos reagentes é:

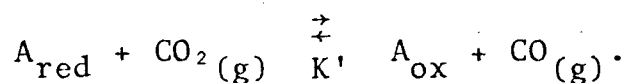


Em função destas informações, Klier e colaboradores formularam um modelo cinético como se segue:

- São dois os estados em que o catalisador pode existir: estado reduzido ( $A_{\text{red}}$ ), no qual é inativo; estado oxidado ( $A_{\text{ox}}$ ), ativo. A proporção entre estes dois estados é controlada pela razão  $\text{CO}_2/\text{CO}$  na mistura reacional;
- Vários centros ativos ( $A_{\text{ox}}$ ) estão envolvidos em cada etapa da reação;
- Todos os três reagentes são adsorvidos; portanto, o  $\text{CO}_2$  compete com pelo menos um dos reagentes  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ;
- Os produtos  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$  são fracamente adsorvidos.

Formulou-se então o seguinte modelo matemático para a síntese do metanol:

- O equilíbrio do adsorbato é estabelecido pela reação\*\*:



A concentração de sítios ativos é, então, dada por:

$$A_{\text{ox}} = A_o \frac{K' (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})}{1 + K' (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})} \quad (2.21)$$

\* Partículas de cobre amorfo estão dispersas na fase óxido de zinco, conforme visto anteriormente.

\*\* Embora não explicitado por Klier et alii, acredita-se que o cobre esteja no estado de oxidação intermediário, óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

onde  $A_o = A_{red} + A_{ox}$ , concentração total de sítios do catalisador.

- A etapa que controla o processo é a reação na superfície entre o CO e H<sub>2</sub> adsorvido, e mais o termo de dependência do CO<sub>2</sub>:

$$r = k(A_{ox}\theta_{CO})(A_{ox}\theta_{H_2})^2 + k'p_{CO_2}, \quad (2.22)$$

onde  $\theta_{CO}$  e  $\theta_{H_2}$  são frações de superfícies ativas  $A_{ox}$  ocupadas, respectivamente, pelo CO e H<sub>2</sub>.

$A_{ox}\theta_{CO}$  e  $A_{ox}\theta_{H_2}$  são as concentrações dos reagentes na superfície. O termo  $k'p_{CO_2}$  traduz o rendimento do metanol pela hidrogenação direta do CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH\*.

- A adsorção das espécies reagentes é rapidamente estabelecida e dada pelas reações:



Três casos são analisados:

CASO I - CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> competem por um mesmo sítio. Então:

---

\* Vê-se pela tabela 2.2 que mistura reacional isenta de monóxido de carbono produz metanol (CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> = 30/0/70 e CO/Ar/H<sub>2</sub> = 6/24/70).

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2})}, \quad (2.23)$$

onde o subscrito i refere-se ao CO, H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>.

Combinando as equações (2.21), (2.22) e (2.23), tem-se:

$$r = k_A^3 \frac{K'^3 \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^3}{\left[1 + K' \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)\right]^3} \cdot \frac{K_{CO} K_{H_2}^2 (p_{CO} p_{H_2}^2 - p_{CH_3OH}/K_{eq})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2})^3} + k' \left( p_{CO_2} - \frac{1}{K'_{eq}} \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{H_2}^3} \right), \quad (2.24)$$

onde  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio da hidrogenação do monóxido de carbono e  $K'_{eq}$  constante de equilíbrio da hidrogenação do dióxido de carbono. O termo  $p_{CO} p_{H_2}^2$  foi substituído por  $(p_{CO} p_{H_2}^2 - p_{CH_3OH}/K_{eq})$  e  $p_{CO_2}$  por  $(p_{CO_2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O}/p_{H_2}^3 K'_{eq})$ .

Algumas conclusões podem ser tiradas da equação (2.24): Na ausência de CO<sub>2</sub> ( $p_{CO_2}/p_{CO} = 0$ ), a taxa da reação é nula\*, pois a concentração de sítios ativos  $A_{ox}$  é zero. Na ausência de CO ( $p_{CO}/p_{CO_2} = 0$ ) a taxa da reação é igual à da hidrogenação do dióxido de carbono. A taxa da reação apresenta um máximo para um valor intermediário entre as duas composições extremas CO<sub>2</sub>/CO. Esta proporção ótima deve ser suficiente para manter o catalisador no seu estado ativo, mas não tão alta a ponto da competição da adsorção do CO<sub>2</sub> (fortemente adsorvido) retardar a taxa da reação.

\* Esta afirmação não traduz a realidade, pois, é o mesmo que afirmar que o rendimento do metanol com mistura reacional CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> = 0/30/70 é nulo o que não se verifica ao se observar a tabela 2.2.



CASO II - CO e H<sub>2</sub> são adsorvidos em diferentes sítios e CO<sub>2</sub> compete com os sítios de adsorção do hidrogênio:

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}})} , \quad (2.25)$$

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})} . \quad (2.26)$$

CASO III - CO<sub>2</sub> compete tanto pelos sítios para a adsorção do CO como do H<sub>2</sub>:

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})} , \quad (2.27)$$

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})} . \quad (2.28)$$

Os casos I, II e III levam a expressões semelhantes para a equação da taxa, que Klier e colaboradores<sup>(6)</sup> generalizaram como sendo da forma:

$$r = \text{const} \left( 1 + \frac{1}{K'} \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)^{-3} \frac{(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{\text{eq}})}{(F + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}})^n} +$$

$$k' \left( p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{K'_{\text{eq}}} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^3} \right) , \quad (2.29)$$

onde F é uma função linear das pressões parciais de CO e H<sub>2</sub>, e o expoente n varia de 1 a 3.

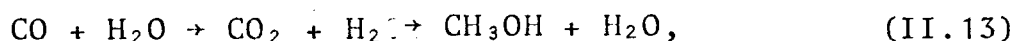
Comparações entre o modelo teórico e dados experimentais mostraram que o melhor ajuste foi obtido para o caso

1, onde todos os reagentes competem por um mesmo sítio de adsorção.

### 2.7.3 - Proposição de Chinchén

Em trabalhos recentes (1984) Chinchén e colaboradores<sup>(8)</sup> abordaram o problema do mecanismo para a síntese do metanol diferentemente de Klier e colaboradores<sup>(6)</sup>. Enquanto estes propõem que o metanol é produzido, preferencialmente, pela hidrogenação do monóxido de carbono, conforme visto na seção anterior, Chinchén e colaboradores<sup>(8)</sup> propõem uma hidrogenólise do dióxido de carbono a metanol.

Utilizando um catalisador Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma mistura reagente com proporções equimolares de CO e CO<sub>2</sub>, porém diferenciando o carbono de CO<sub>2</sub> pelo isótopo 14, estes pesquisadores estabeleceram que a reação de produção do metanol ocorre através da rota



e que o equilíbrio da primeira etapa da reação é praticamente todo deslocado para a direita. Ou seja, a reação inversa do "shift" do gás d'água



é desprezível.

Através da técnica de decomposição do óxido nitroso, estes autores fizeram algumas constatações no que se refere

à área superficial do cobre, para vários catalisadores ternário do tipo Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*:

- A atividade catalítica é uma função linear da área superficial total do cobre;
- Em relação à redução, um catalisador reduzido com CO ou H<sub>2</sub> puro apresentou um aumento de 25% na área superficial do cobre em comparação ao mesmo catalisador reduzido com 5% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> (1 atm, 250°C, 15h). A conclusão a que chegaram foi de que nas condições de redução (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) esta mesma porcentagem de cobre permaneceu oxidada;
- Em relação ao catalisador usado em reação, constataram que cerca de 30% da área superficial do cobre não é aproveitável para a reação com o óxido nitroso, estando, provavelmente, oxidada. A proporção de sítios oxidados, segundo eles, é função das razões (CO<sub>2</sub>:CO) e (H<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O), e também, da temperatura da mistura reacional.

Em relação à função do suporte, podem-se anotar as seguintes observações:

- Somente a superfície metálica do cobre está envolvida na etapa que controla o processo de síntese do metanol;
- Os demais componentes da mistura catalítica têm uma função importante, mas não específica, que é a adsorção de outras espécies;
- Qualquer óxido com basicidade apropriada é igualmente efetivo na promoção da área superficial do cobre e correspondente atividade de síntese\*\*.

---

\* Não foi explicitado por estes autores a composição das misturas catalíticas ternárias.

\*\* Contrariamente às conclusões de Klier que atribuem ao ZnO um papel fundamental no sentido de estabilizar o cobre no estado de oxidação I.

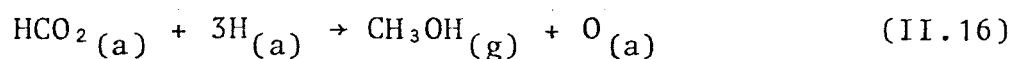
Os sítios ativos postulados por Chinchén e colaboradores<sup>(8)</sup> constituem-se de átomos superficiais de cobre com estado de oxidação zero (0) situados na interface do óxido (ZnO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Estes pesquisadores utilizaram as técnicas de Temperatura Programada de Dessorção (TPD) e Espectroscopia Reacional com Temperatura Programada de Reação (TPRS) para identificar os intermediários da reação da síntese do metanol. Estas técnicas mostraram que para um catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o intermediário observado tanto na superfície do Cu quanto na do ZnO foi o formiato. Esta constatação está baseada nos dois picos principais do espectro de dessorção: picos máximos coincidentes de dessorção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> à temperatura de 440°K, caracterizando a existência de uma espécie formiato adsorvida no componente cobre; picos coincidentes de dessorção do H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, característicos do formiato adsorvido no óxido de zinco. O metanol é dessorvido a 360°K, caracterizando uma dessorção no componente cobre. Estes autores sugerem então que o metanol é formado de preferência no cobre.

Para comprovar qual a função do suporte e também que a etapa determinante ocorre no sítio do cobre, estes autores realizaram os seguintes experimentos: Sobre um catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alimentado por uma mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a 220°C, observou-se a presença da espécie formiato na superfície do cobre. Este mesmo experimento, porém, à temperatura de 100°C, não detetou a reação do metanol nem a inversa da reação de "shift". Medidas de TPD para o Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apenas mostraram CO<sub>2</sub> adsorvido na alumina, sugerindo que o papel fundamental do suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO) é a adsorção do CO<sub>2</sub>. O mecanismo então

proposto por estes autores é que o  $\text{CO}_2$  adsorvido na interface suporte/cobre reage com o hidrogênio adsorvido no cobre formando o formiato na superfície do cobre. A etapa limitante do processo, provavelmente, seria a hidrogenólise do formiato adsorvido.

As equações químicas seriam:



onde os subscritos a e g referem-se às espécies na fase adsorvida e na fase gasosa, respectivamente.

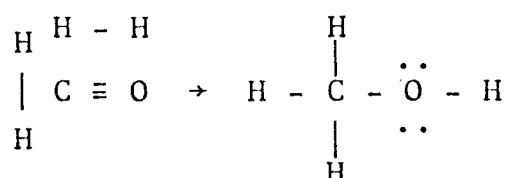
A última reação mostra que o sítio de cobre torna-se oxidado em consequência da reação (30% da superfície disponível para a reação, citado anteriormente). O estado estacionário é mantido pela reação do CO e  $\text{H}_2$  com o  $\text{O}(a)$ .

## CAPÍTULO 3

## O CATALISADOR

## 3.1 - INTRODUÇÃO

O mecanismo de formação do metanol, baseado na proposta de Klier e colaboradores <sup>(3)</sup>, consiste no ataque de três átomos de hidrogênio na extremidade oxigênio, de tal modo que a ligação sigma ( $\sigma$ ) carbono-oxigênio e o par de elétrons desemparelhados sejam mantidos. Esquematicamente tem-se:



As características dessa reação impõem os seguintes requisitos para os catalisadores da síntese do metanol:

- O catalisador deve quimissorver não dissociativamente a molécula do monóxido de carbono.
- O catalisador deve ativar a molécula do monóxido de carbono de modo que possa ocorrer a hidrogenação nas extremidades da mesma.
- O catalisador deve promover a quebra da molécula de hidrogênio para que ocorra a hidrogenação da molécula do monóxido de carbono.

Embora a seleção de um catalisador ativo para a síntese do metanol deva preencher todos os requisitos mencionados, existe uma quase unanimidade entre os pesquisadores de que a característica fundamental é a quimissorção não-dissociativa do monóxido de carbono. Em função disto, Brodêu e outros<sup>(3)</sup> estabeleceram uma separação entre os metais que quimissorvem dissociativamente a molécula do monóxido de carbono e aqueles que a quimissorvem não-dissociativamente. Esta divisão está relacionada com a posição do elemento na tabela periódica e é mostrada na tabela 3.1.

| VIA | VIIA | VIII |    |    | IB |
|-----|------|------|----|----|----|
| Cr  | Mn   | Fe   | Co | Ni | Cu |
| Mo  | Tc   | Ru   | Rh | Pd | Ag |
| W   | Re   | Os   | Ir | Pt | Au |

temp. ambiente ↗      ↖ temperaturas de síntese 200-300°C.

TABELA 3.1 - Quimissorção do CO nos metais de transição<sup>(3)</sup>.

Os elementos à esquerda da linha tracejada a temperatura ambiente quimissorvem dissociativamente o CO, enquanto que os elementos à direita quimissorvem não-dissociativamente. À medida que a temperatura aumenta, há uma maior facilidade em quebrar uma molécula do monóxido de carbono e então o limite de separação entre a quimissorção dissociativa e a não-dissociativa é deslocado para a direita, situando-se entre o níquel e cobre, ródio e paládio e entre ósmio e irídio.

Embora a quimissorção não dissociativa seja de fundamental importância na seleção de um catalisador da síntese do metanol, a força com que a molécula de CO é quimissorvida também é relevante. Por exemplo, o ouro, apesar de quimissorver não dissociativamente o CO, não é um catalisador da síntese do metanol, enquanto que o cobre, paládio e irídio, que também quimissorvem não-dissociativamente, são apontados na literatura como catalisadores desta reação. A explicação para isto é que estes últimos elementos quimissorvem moderadamente o monóxido de carbono, produzindo assim uma perturbação suficiente para que esta molécula reaja com o hidrogênio.

O cobre tem sido o metal mais usado na formulação de catalisadores da síntese do metanol, embora o paládio e o irídio sejam catalisadores em potencial. Entretanto, a quimissorção não-dissociativa da molécula de CO e a moderada força com que ela é quimissorvida, caracterizada pela proximidade da linha de separação entre a quimissorção dissociativa e a não-dissociativa, não é suficiente para definir o caráter ativo do metal. Conforme já citado no item 2.4, cobre puro não é um catalisador da síntese do metanol. A atividade dos catalisadores da síntese do metanol depende do estado químico e físico. Alguns fatores de natureza química são: a dispersão do metal em um óxido, o estado de oxidação, etc. Fatores de natureza física são: técnica de precipitação, de lavagem, de calcinação, redução, etc., do catalisador. A obtenção de um bom catalisador requer uma otimização destes fatores.

O principal avanço ocorrido na década de 1960 foi a redução da pressão da reação que levou ao estabelecimento dos processos de baixa pressão. Praticamente todos estes pro



cessos utilizam a mistura catalítica ternária cobre-óxido de zinco-óxido dificilmente redutível. O terceiro componente da mistura geralmente tem sido o óxido de cromo ou óxido de alumínio. Atribuem-se a estes o efeito de promotores texturais, que atuam por efeitos físicos, evitando a sinterização das partículas do componente ativo. Mittash e outros<sup>(3)</sup> e, mais recentemente, Herman e colaboradores<sup>(5)</sup>, investigando estes promotores, concluíram que estes não possuem nenhum efeito catalítico na síntese do metanol.

A atividade catalítica da mistura ternária  $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  é comparável à atividade do  $\text{CuO-ZnO}$ . Esta constatação levou-nos a optar, neste trabalho, pelo sistema binário  $\text{CuO-ZnO}$  para o estudo da preparação de catalisadores da síntese do metanol.

### 3.2 - PREPARAÇÃO

Os catalisadores ativos na síntese do metanol são normalmente obtidos pelo método de co-precipitação. Neste trabalho foram preparados catalisadores binários, que após a etapa de calcinação têm a composição CuO-ZnO nas proporções 67/33 e 30/70 (% em peso). O método de preparação consiste de uma sequência de operações iniciando-se com a mistura de soluções 1 molar de nitratos de cobre e zinco em proporções adequadas para se obter a composição final desejada do catalisador. Variáveis tais como temperatura, pH do meio e condições de adição do agente precipitante são de fundamental importância na atividade catalítica do produto final. Neste trabalho a temperatura era controlada entre 80 a 85°C, enquanto o agente precipitante, carbonato de sódio 1 molar, era adicionado lentamente, no sistema esquematizado na Figura 3.1. A neutralização é obtida quando o pH atinge um valor próximo de 7,0. Após a precipitação, a solução era resfriada e o precipitado filtrado e lavado com água destilada, objetivando eliminar impurezas que poderiam envenenar o produto (em particular o sódio). A amostra obtida era, então, secada durante aproximadamente 12 horas a uma temperatura de 100°C. Na sequência da preparação, o precipitado era calcinado por aquecimento em presença de ar, partindo de uma temperatura de 150°C com aumento de 50°C a cada 30 minutos até uma temperatura final de 300°C, que era mantida durante 3 horas. A amostra calcinada tinha a forma de um pó finamente dividido de coloração escura. Para se obter a granulometria adequada a amostra era prensada, triturada e peneirada, selecionando-se partículas com diâmetro de 0,2 a 0,3 mm.

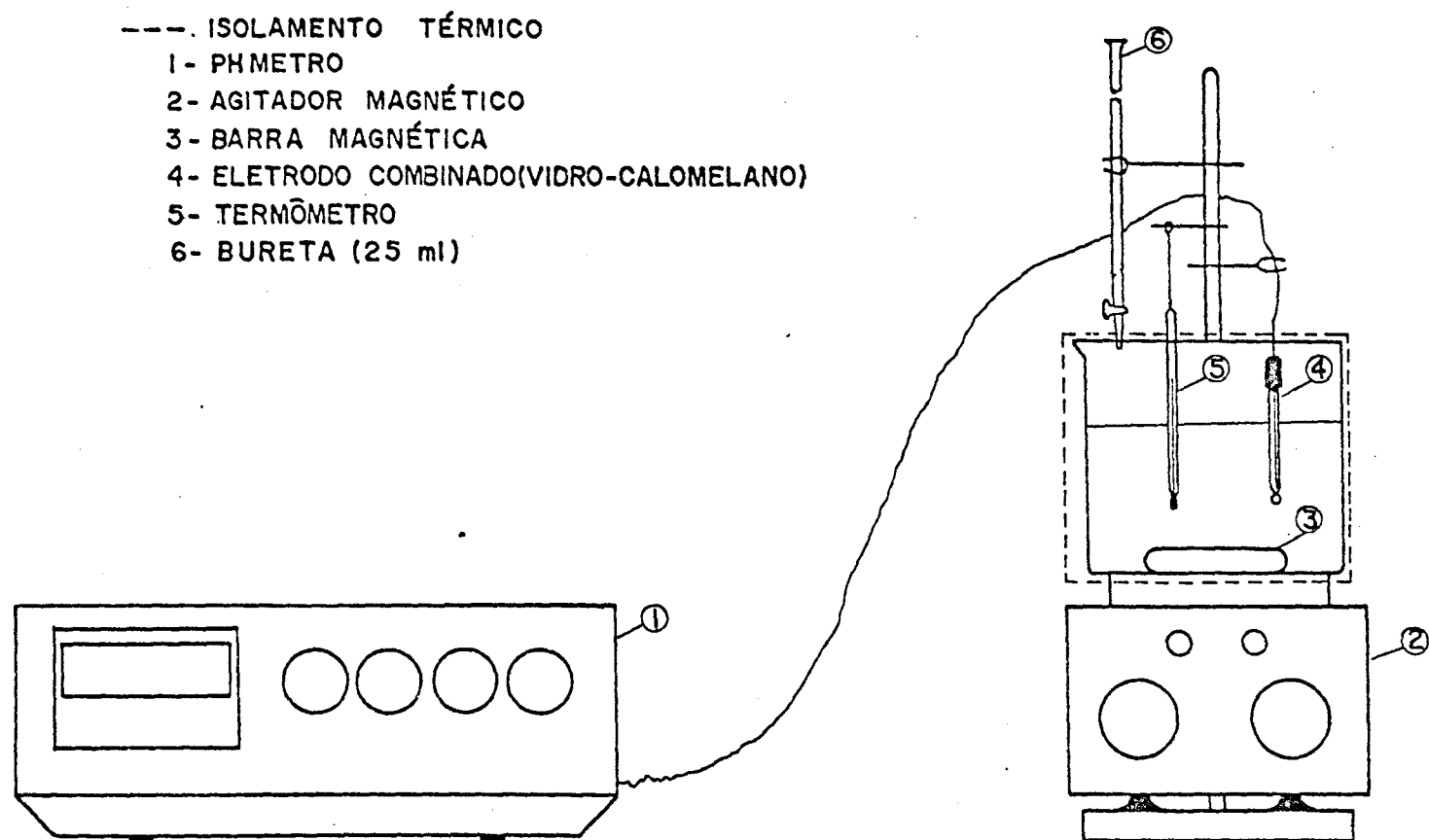


Figura 3.1 - Esquema do sistema usado na preparação dos catalisadores.

### 3.3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

#### 3.3.1 - Área Superficial

É de grande importância o conhecimento da área superficial dos catalisadores, no sentido de que ela traduz a acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa. A medição da área específica, tanto para os catalisadores como para adsorventes, tornou-se possível a partir dos trabalhos de Brunnauer, Emmett e Teller, que resultaram no aparecimento da isoterma de BET, amplamente descrita na literatura:

$$\frac{P}{v(P_s - P)} = \frac{(C - 1)P}{C v_m P_s} + \frac{1}{C v_m} \quad (3.1)$$

onde:  $P$  = pressão do adsorativo no sistema gás-sólido

$v$  = volume adsorvido no equilíbrio (CNPT)

$P_s$  = pressão de vapor adsorativo na temperatura da adsorção

$$C = \text{Exp}[H_1 - H_L]/RT] \quad (3.1.a)$$

$H_1$  = entalpia da adsorção da 1ª camada

$H_L$  = calor de condensação do adsorativo

$v_m$  = volume adsorvido na monocamada (CNPT).

Através do gráfico de  $P/v(P_s - P)$  em função de  $P/P_s$  é possível calcular o volume da monocamada. A área específica do sólido ( $S_g$ ) é dada então pela expressão:

$$S_g = \left[ \frac{v_m N_A}{V_M} \right] \alpha \quad (3.2)$$

onde  $N_A$  = número de Avogrado =  $6,02 \times 10^{23}$   
 $V_M$  = volume molar em CNTP =  $22.400 \text{ cm}^3$   
 $\alpha$  = área ocupada por molécula do gás; em particular  $\alpha_{N_2}(-195^\circ\text{C}) = 16,2 \text{ \AA}^2$

A determinação da área superficial dos catalisadores preparados neste trabalho foi efetuado em um medidor de área superficial CG2000 (ver figura 3.2) da Instrumentos Científicos C.G. Ltda. O gás utilizado na fisissorção é o Nitrogênio na sua temperatura de ebulição (cerca de  $-195^\circ\text{C}$ ). A técnica consiste em passar uma mistura de 10% de  $N_2$  em He sobre uma amostra resfriada do catalisador. O resfriamento se faz com a imersão do tubo de amostragem em um frasco contendo nitrogênio líquido. O hélio é empregado como diluente pois, nesta temperatura, ele não é adsorvido. O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída medida por um detetor de condutividade térmica ligado a um registrador potenciométrico e quantificado por um integrador, obtendo-se, desta forma um pico de adsorção.

A obtenção do pico de dessorção faz-se aquecendo a amostra ao se retirar o frasco do nitrogênio líquido. O nitrogênio é dessorvido, a composição de saída é alterada e semelhantemente à adsorção esta quantidade é registrada. A área dos picos, como na cromatografia é proporcional ao volume de nitrogênio dessorvido.

As áreas específicas medidas para os catalisadores, obtidos sempre a partir de três pontos experimentais ( $v$ ,  $p$ ) correspondentes às pressões totais de 1,2; 1,5 e 2,0 atm, são mostradas na tabela 3.2.

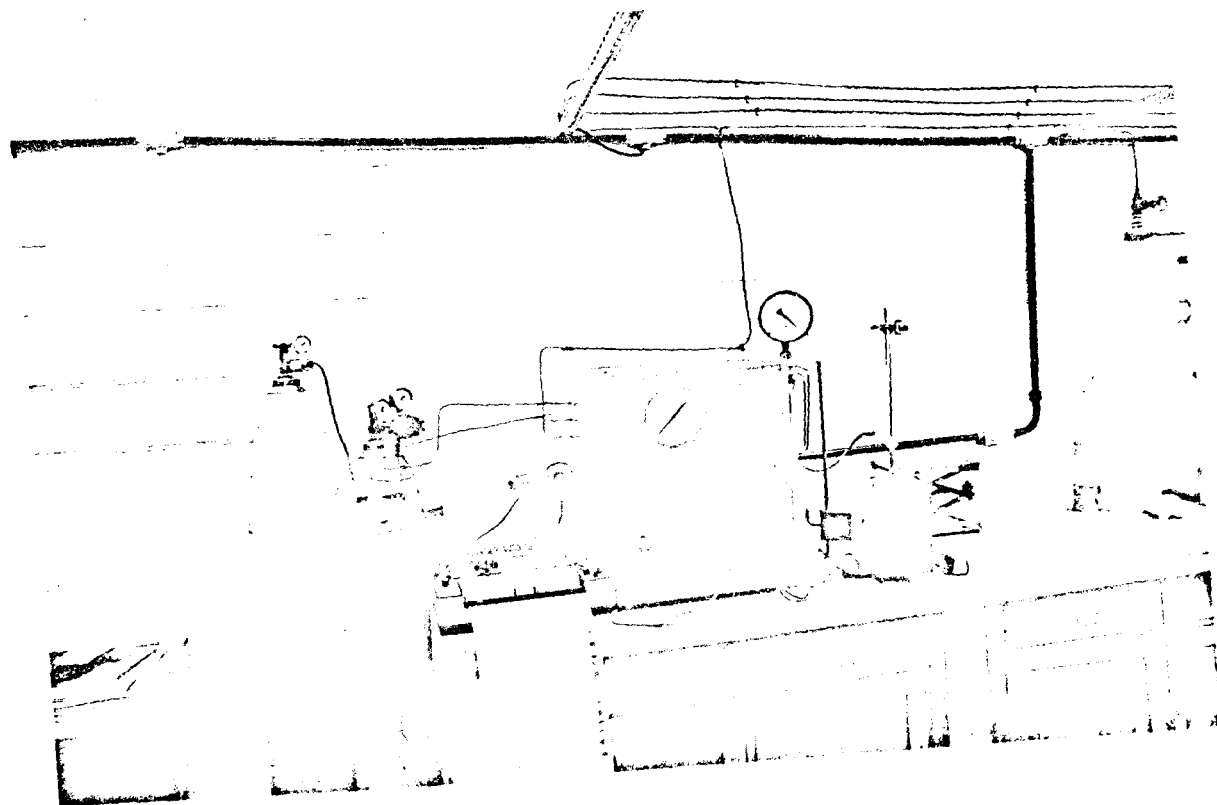


Figura 3.2 - Medidor de Área Superficial usado na caracterização física dos catalisadores.

| catalisador | Sg (m <sup>2</sup> / g) |
|-------------|-------------------------|
| 67/33       | 14,5                    |
| 30/70       | 24,0                    |
| "comercial" | 29,0                    |

TABELA 3.2 - Áreas específicas dos catalisadores pelo método de BET.

Pode-se observar, pela tabela, que um acréscimo da porcentagem de zinco resulta num aumento da área específica. Em termos de área específica, o catalisador 30/70 provavelmente possui maior atividade que o 67/33.

## CAPÍTULO 4

## CARACTERIZAÇÃO CINÉTICA

## 4.1 - INTRODUÇÃO

Além da caracterização física dos catalisadores Cu/ZnO, 30/70, 67/33 e "comercial", através da determinação da área superficial, conforme descrito no capítulo anterior, neste trabalho também foram feitas medidas de atividade destes catalisadores.

Na medida de atividade dos catalisadores destacam-se as etapas de redução e da reação de síntese.

Após a calcinação o catalisador tem em sua composição óxido de cobre e óxido de zinco. A redução consiste, basicamente, na conversão do óxido de cobre em cobre metálico, permanecendo o óxido de zinco com composição e estrutura inalteradas.

Vários agentes redutores podem ser utilizados, bastando apenas que sejam capazes de retirar somente o oxigênio do óxido de cobre. Neste trabalho optou-se pelo uso da mistura redutora  $H_2/N_2$  com 2% em volume de  $H_2$ , por ser a mais utilizada e pelo preço acessível dos componentes.

A redução do catalisador foi realizada usando praticamente a mesma montagem experimental da síntese, com diferença apenas na linha de alimentação da mistura redutora até o reator.



O metanol é o produto da hidrogenação do monóxido ou do dióxido de carbono. A mistura reagente que proporciona o maior rendimento em termos da conversão em metanol, conforme descrito anteriormente, consiste numa mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, com uma porcentagem de dióxido de carbono não superior a 10%.

A mistura reagente é gasosa que alimentava o reator provinha de um cilindro comercial. A reação se dava a uma pressão de 75 atm e temperatura de 200 a 250°C. Após a passagem pelo reator, produtos e reagentes eram expandidos para pressões em torno de 2 atm e analisados em um cromatógrafo a gás com detetor de condutividade térmica.

As atividades dos catalisadores Cu/ZnO 67/33 e 30/70% foram medidas e comparadas com a do catalisador "comercial".

Neste capítulo é feita uma descrição da instalação experimental usada para a redução do catalisador e coleta dos dados cinéticos, assim como a apresentação dos resultados experimentais obtidos.

#### 4.2 - DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

A figura 4.1 apresenta um esquema da instalação experimental montada para a redução do catalisador e coleta de dados cinéticos da reação de síntese do metanol. Conforme se vê, a instalação experimental era composta de duas linhas de alimentação de gases: uma linha proveniente do cilindro  $H_2/N_2$ , necessária para a redução do catalisador, e outra ligada ao cilindro  $CO/CO_2/H_2$ , usado como fonte de reagentes da síntese. A necessidade destas linhas terem sido separadas justifica-se pela exigência de pressões distintas em cada uma das etapas anteriormente citadas. Enquanto a redução era feita a pressões em torno de 4 atm, a síntese era realizada a cerca de 75 atm.

Na coleta de dados cinéticos utilizou-se para o catalisador  $Cu/ZnO$  (67/33), uma mistura  $CO/CO_2/H_2$  (28/2/70% V/V) como reagente, enquanto que, para os catalisadores  $Cu/ZnO$  (30/70) e comercial foi usada uma mistura  $CO/H_2$  (30/70% V/V).

A pressão da mistura reagente, proveniente do cilindro comercial, era ajustada em 75 atm pela válvula de controle de alta pressão, ítem 2 da figura 4.1. O acompanhamento da medida da pressão era feito pela leitura do manômetro 8.

Toda a tubulação da montagem era constituída de aço inox "316" com diâmetro de 1/8".

Antes da entrada no reator os reagentes eram pré-aquecidos no forno 9 e por meio de resistências elétricas envolvendo a linha 19, ligadas a um regulador de tensão.

A reação processava-se a uma temperatura de 200°C. Para atingir e manter esta temperatura o reator era envolvido por uma resistência níquel-cromo isolada com amianto. Entre a resistência e o reator era colocado um termopar tipo "J" (ferro-constantan), 15, ligado a um microcontrolador de temperatura. Para evitar perdas por convecção, o reator era completamente envolvido com lã-de-vidro.

Na saída do reator os reagentes não convertidos e os produtos da reação, ainda sob pressão, eram expandidos de 75 para 2 atm pela válvula de redução de pressão de duplo estágio, 17.

Os gases eram então, enviados ao cromatógrafo, 20, para análise. A linha de transporte desde a saída do reator à entrada do cromatógrafo era mantida sob aquecimento para evitar condensação dos produtos.

Para manter a velocidade espacial horária em 6100  $l.(kg \text{ de catalisador}^{-1} \cdot h)^{-1}$ , medida através de um fluxímetro de bolha colocado na saída do cromatógrafo, fazia-se uso do controlador de fluxo, 18.

As figuras 4.2 e 4.3 mostram uma visão geral da instalação experimental.

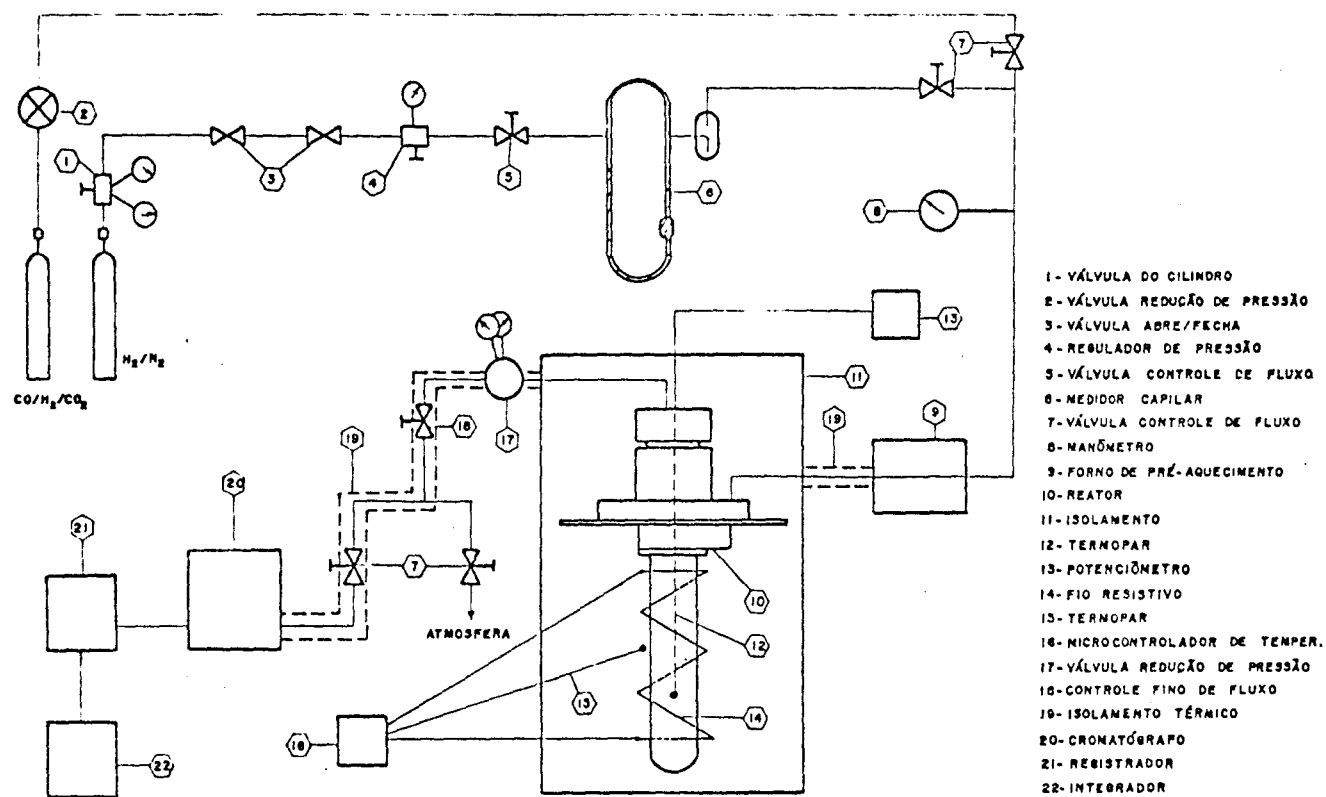


Figura 4.1 - Esquema de instalação experimental para teste cinético dos catalisadores da síntese do metanol.

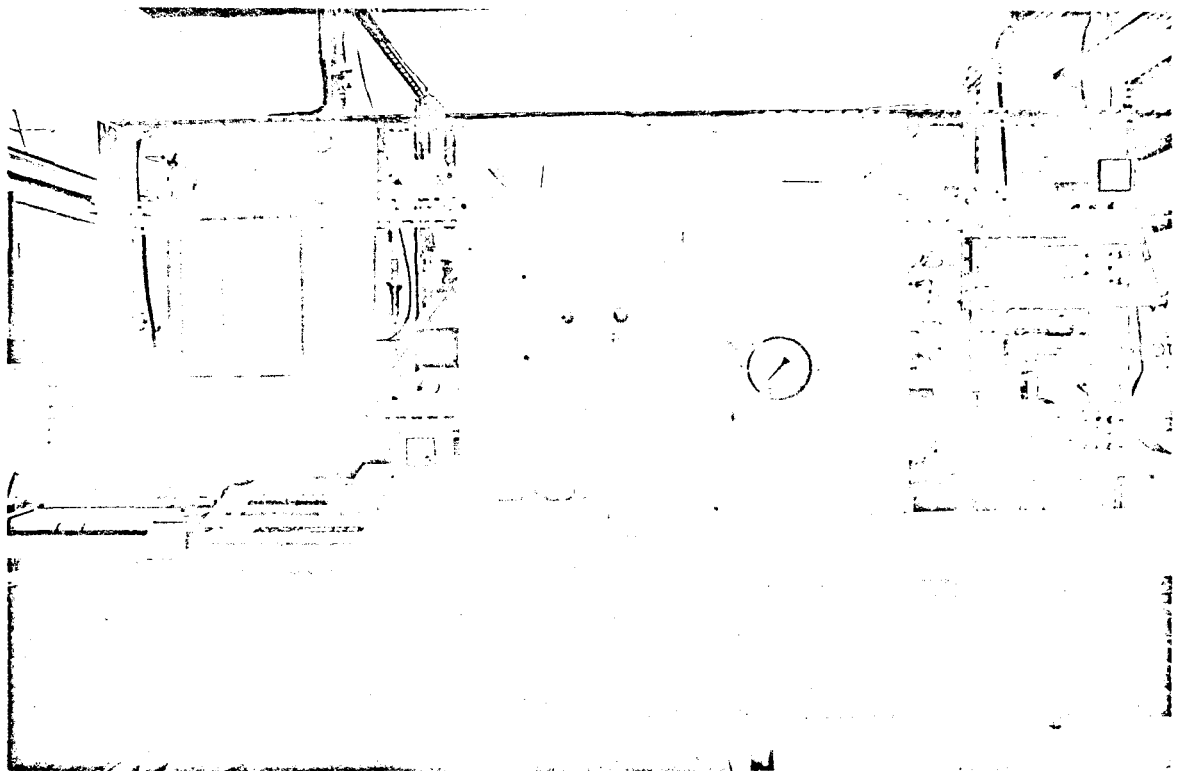


Figura 4.2 - Instalação para testes cinéticos, vista anterior.

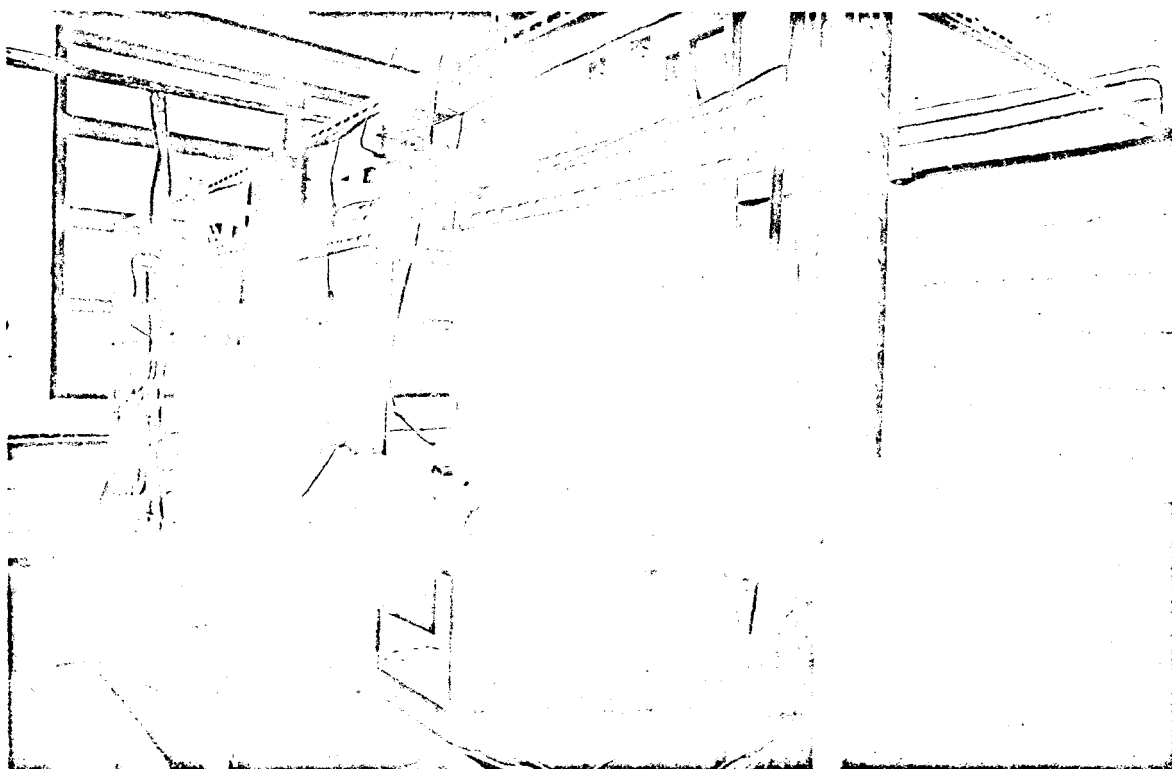


Figura 4.3 - Instalação para testes cinéticos, vista posterior.

#### 4.3 - O REATOR

A descoberta de catalisadores sólidos e suas aplicações no início deste século levou a uma diversificação e crescimento da indústria química através do desenvolvimento de novos processos ou aprimoramento dos já existentes.

Os tipos de reatores usados na indústria para processar reações catalíticas heterogêneas constituem-se dos reatores de leito fixo, reatores "trickle bed", reatores de lama e reatores de leito fluidizado. Dentre eles, o reator de leito fixo é o mais comumente utilizado. Na sua forma mais simples, o reator de leito fixo consiste de um tubo cilíndrico preenchido com partículas do catalisador, no qual a mistura reagente flui através do leito sendo convertida em produtos.

Dentre os principais processos utilizando reator de leito fixo pode-se citar a conversão do monóxido de carbono, "reforming" a vapor primário e secundário, síntese da amônia, do ácido sulfúrico e do metanol<sup>(30,31)</sup>.

O reator usado neste trabalho não foi projetado e construído especificamente para esta instalação. Fez-se uso de um reator anteriormente utilizado nos testes da síntese da amônia, que é mostrado nas figuras 4.4 e 4.5.

Este era constituído de um tubo metálico aletado de diâmetro externo de 10 mm e diâmetro interno de 8 mm. Internamente havia um tubo, com extremidade inferior fechada, no qual era colocado um termopar ligado a um potenciômetro. Pelo deslocamento deste termopar ao longo do corpo do reator era possível traçar um perfil axial de temperatura no leito catalítico.

Externamente o reator era envolvido por um tubo, também metálico, bastante espesso (aproximadamente 20 mm) com diâmetro externo de 38 mm. Por esta camisa externa fazia-se o aquecimento do reator envolvendo-a com uma resistência de níquel-cromo (ver figura 4.6).

Quanto ao fluxo, os reagentes eram alimentados no sentido descendente, direção vertical, como indicado na figura 4.4, externamente ao reator. A camisa externa era aquecida propiciando um pré-aquecimento da mistura reagente. Além do mais, uma transferência de calor entre o reator e os reagentes auxiliava a homogeneização térmica do leito catalítico.

A introdução dos reagentes no reator propriamente dito era feita pela rosca perfurada, mostrada em detalhe na figura 4.4. O sentido era ascendente em relação ao leito catalítico.

O volume livre de leito era de aproximadamente 5 cm<sup>3</sup>. A quantidade de catalisador utilizada era de 2,0 g, que formava um leito de 5 cm de altura.



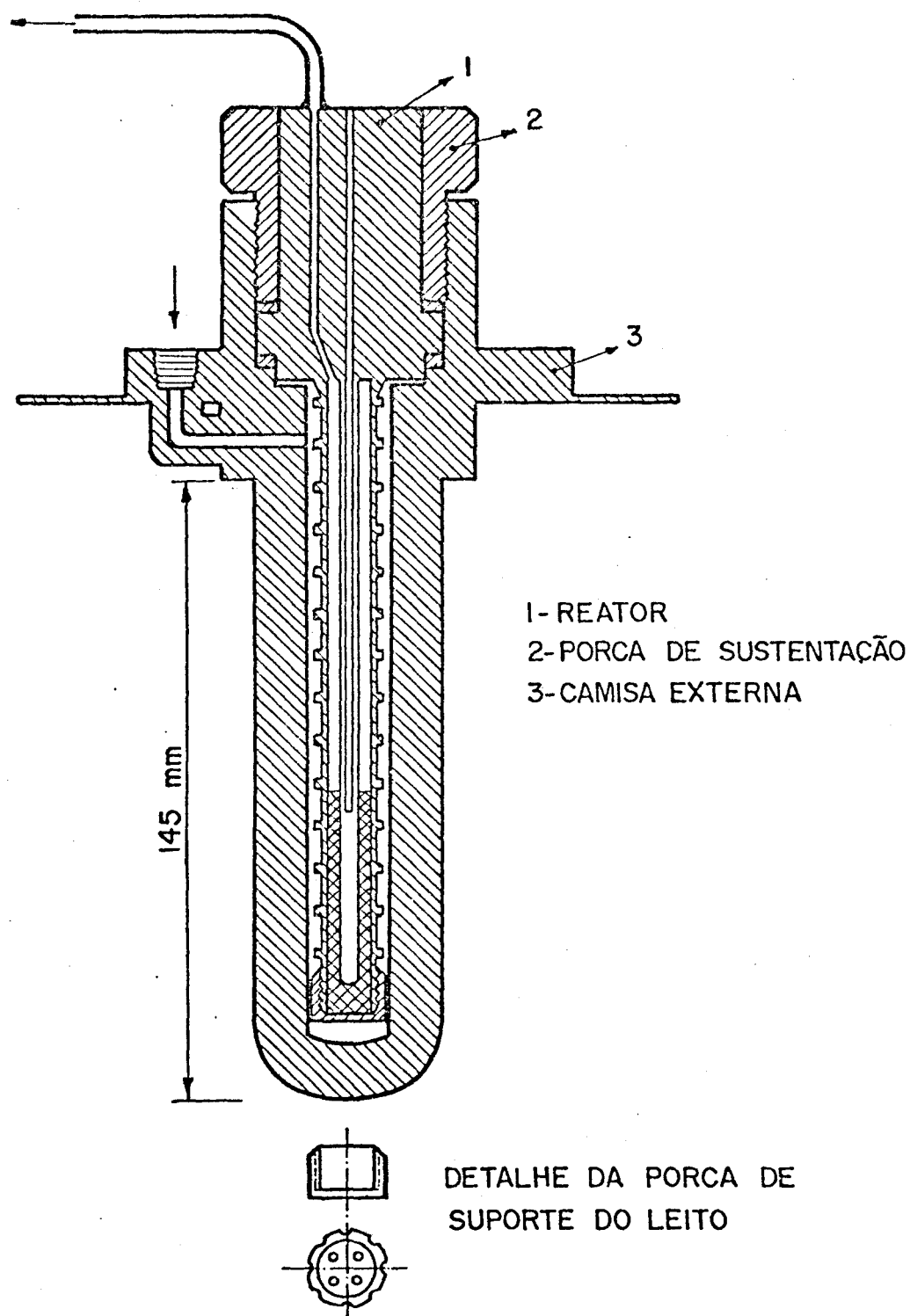


Figura 4.4 - Reator para os testes cinéticos do catalisador de síntese do metanol

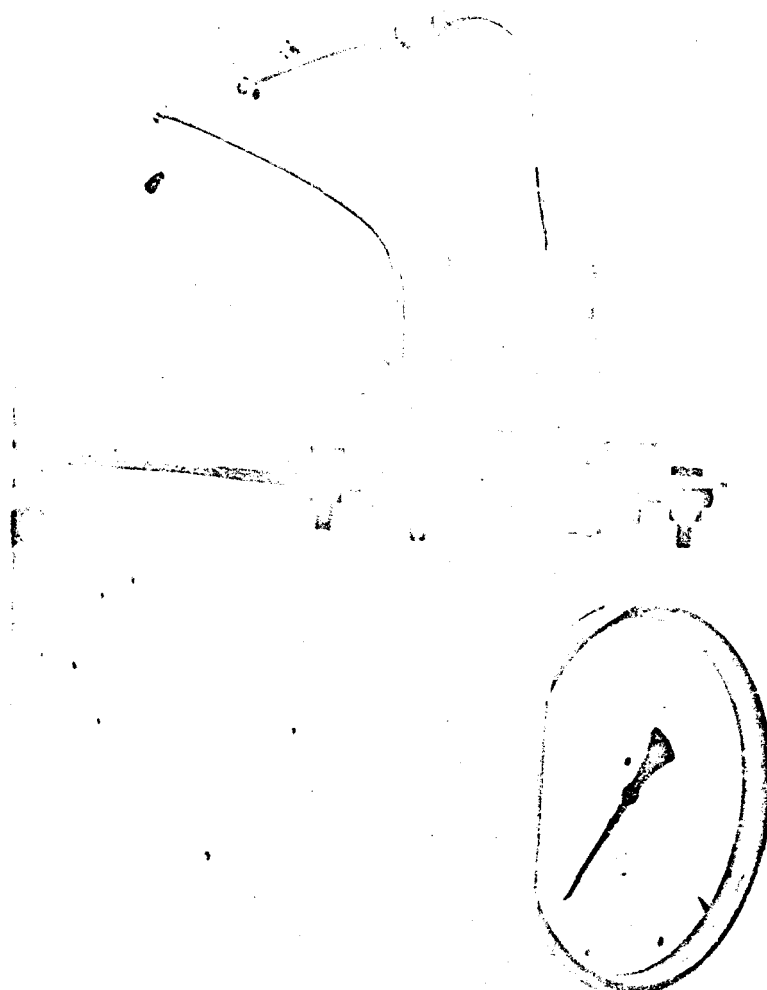


Figura 4.5 - Reator para testes cinéticos do catalisador da síntese do metanol.

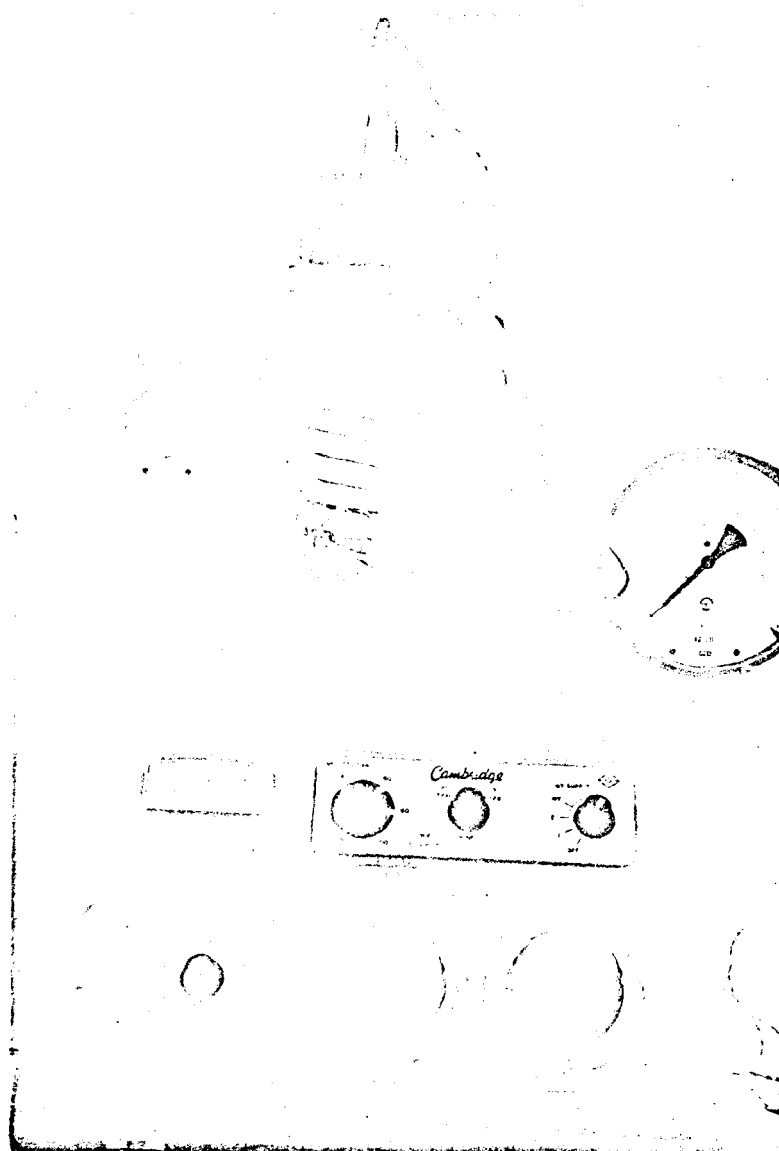
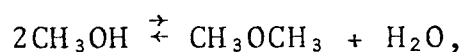


Figura 4.6 - Detalhe do sistema de aquecimento do reator.

#### 4.4 - SISTEMA DE ANÁLISE

Na reação de síntese do metanol, a composição mais provável da corrente de saída do reator constitui-se de reagentes não convertidos ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), produtos da reação ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) e subprodutos ( $\text{CH}_4$ ). Dimetil éter (DME) poderá ser igualmente produzido, a partir da desidratação do metanol



porém, este não foi observado em nenhum experimento usando catalisadores compostos de cobre e zinco<sup>(6)</sup>.

Para a análise da composição de saída utilizou-se um cromatógrafo na linha da montagem. Visando evitar a condensação do metanol e da água, a tubulação, desde a saída do reator à entrada do cromatógrafo, era como se viu, aquecida com resistência elétrica.

O sistema de análise era constituído de um cromatógrafo "VARIAN" modelo 1420, equipado com um detetor de condutividade térmica, adaptado com uma válvula de oito vias e duas colunas sendo uma de peneira molecular 5A, 30/60 mesh, diâmetro de 1/8" e 1m de comprimento e outra de porapak N 80/100 mesh de  $\varnothing$  1/8" x 6m. Completavam o sistema de análise um registrador e um integrador modelo "CG-100", ambos da "Instrumentos Científicos Ltda".

O uso de duas colunas cromatográficas e da válvula de oito vias justifica-se pelo fato de que, para a análise completa da mistura, são necessárias duas colunas. Os compo-

nentes  $H_2$ , CO e  $CH_4$  não são separados na coluna porapak, enquanto que os demais componentes são separados nesta coluna. As duas colunas são colocadas em série e a amostra é injetada na coluna de porapak N. Os componentes  $H_2$ , CO e  $CH_4$  passam por esta coluna e são separados na coluna de peneira molecular. Os componentes  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  e  $H_2O$ , com tempos característicos de retenção maiores, permanecem maior tempo adsorvidos na coluna porapak e, para que não passem pela coluna de peneira molecular, a válvula de oito vias é acionada, com os componentes sendo enviados diretamente para o detetor.

Preliminarmente foram feitas algumas análises cromatográficas, visando facilitar a identificação dos componentes da reação de síntese. A mistura utilizada era composta de  $H_2/N_2/CH_4/CO/CO_2$ , com composição conhecida.

As condições de análise foram as seguintes:

- Vazão do Gás de arraste (argônio): 40 ml/min
- Temperatura das colunas:  $35^{\circ}C$
- Temperatura do detetor:  $190^{\circ}C$
- Amperagem do detetor: 100 mA
- Atenuação: x 8
- Velocidade do papel: 0,25 pol/min.

Um cromatograma típico e um resultado da integração são mostrados na figura 4.7 e os componentes estão identificados na tabela 4.1.

| Nº do pico | componente      | tempo de retenção |
|------------|-----------------|-------------------|
| 1          | H <sub>2</sub>  | 1,25              |
| 2          | N <sub>2</sub>  | 1,62              |
| 3          | CH <sub>4</sub> | 2,12              |
| 4          | CO              | 2,35              |
| 5          | CO <sub>2</sub> | 5,75              |

TABELA 4.1 - Relação dos componentes identificados no cromatograma correspondente à figura 4.7.

Os componentes H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO são separados na coluna de peneira molecular enquanto o CO<sub>2</sub> na coluna Porapak N, após a reversão da válvula.

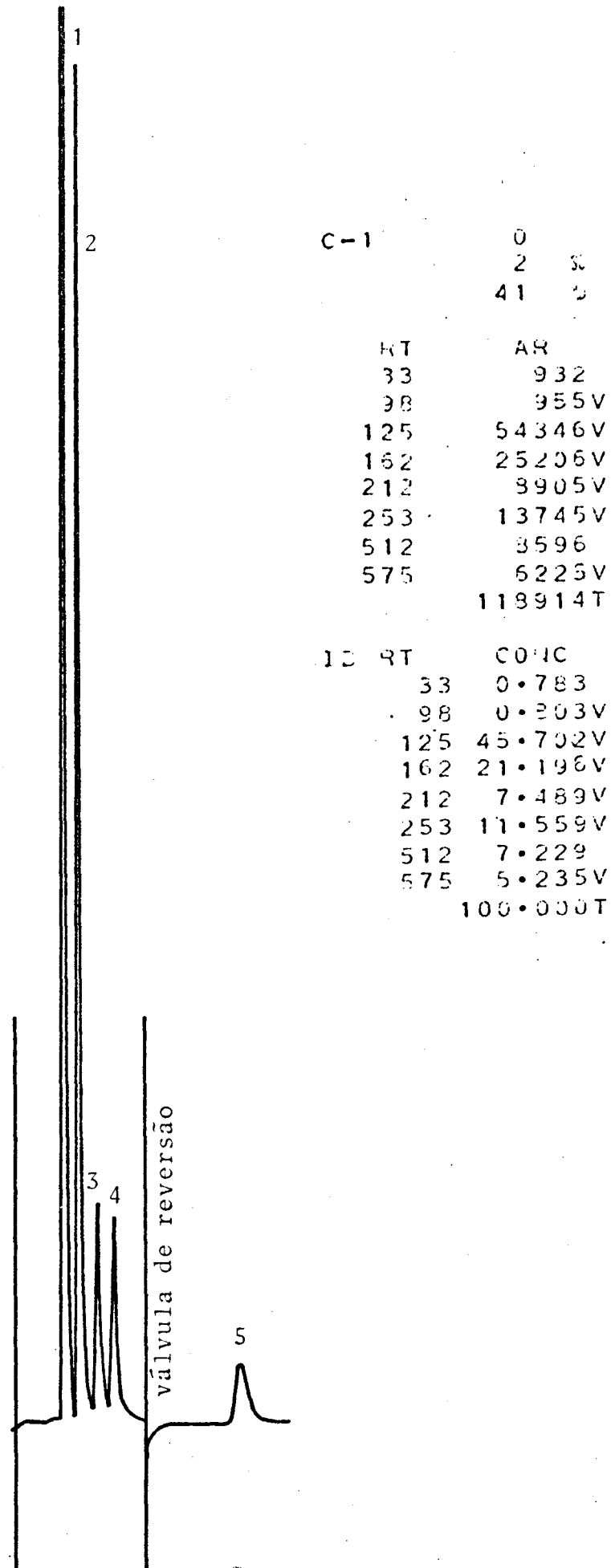
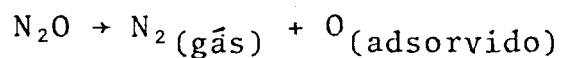


Figura 4.7 - Cromatograma típico da mistura  $H_2/N_2/CH_4/CO/CO_2$ .

#### 4.5 - ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

A reação de síntese do metanol é precedida pela ativação do catalisador, como ocorre na maioria dos processos catalíticos. Essa ativação consiste na redução do óxido de cobre a cobre metálico, com os demais componentes do catalisador (óxido de zinco, óxido de alumínio ou óxido de cromo) permanecendo inalterados, pois para a sua redução são necessárias temperaturas bem maiores do que as normalmente empregadas na etapa de ativação.

Sengupta e colaboradores<sup>(9)</sup> investigaram o efeito de várias misturas redutoras a diferentes temperaturas de redução sobre um catalisador binário CuO/ZnO, com teor de cobre de 33,8% em peso. Os resultados são apresentados na tabela 4.2. Foram medidas, após duas horas de redução, a área superficial do catalisador pelo método de BET, usando o nitrogênio como adsorbato, e a área superficial do componente cobre através da decomposição do óxido nitroso, dada pela reação:



O volume de N<sub>2</sub> produzido é proporcional ao oxigênio adsorvido no cobre.

Vê-se, pela tabela 4.2, que a presença de vapor d'água como diluente do redutor, diminui a área superficial do metal, em função provavelmente da oxidação parcial deste. A mistura redutora que produz maior área superficial, tanto do catalisador como do componente cobre, é composta de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.



Tendo em vista que a catálise é um fenômeno de superfície, e que quanto maior a área superficial de um catalisador ativo, maior a atividade deste, justifica-se o uso comum do  $H_2/N_2$  na redução dos catalisadores da síntese do metanol.

| Mistura redutora     | Temperatura de redução (°C) | Área superficial BET ( $m^2/g$ cat) | Área superficial do cobre ( $m^2/g$ cat) |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| $H_2 + N_2$          | 180                         | 26,7                                | 16,2                                     |
|                      | 200                         | 22,0                                | 14,1                                     |
|                      | 230                         | 16,0                                | 15,0                                     |
| $H_2 +$ vapor d'água | 180                         | 18,1                                | 15,9                                     |
|                      | 200                         | 19,0                                | 12,0                                     |
|                      | 230                         | 20,0                                | 11,0                                     |
| $CO + N_2$           | 180                         | 17,9                                | 15,5                                     |
|                      | 200                         | 18,2                                | 15,7                                     |
|                      | 230                         | 19,0                                | 15,5                                     |
| $CO +$ vapor d'água  | 180                         | 19,8                                | 8,0                                      |
|                      | 200                         | 19,6                                | 11,5                                     |
|                      | 230                         | 19,1                                | 11,1                                     |

Tabela 4.2 - Efeito das condições de redução sobre a área superficial<sup>(9)</sup>.

Investigações semelhantes foram realizadas por Ruggeri e outros<sup>(10)</sup>. Estes autores, utilizando uma mistura redutora  $H_2/N_2$  com concentrações de hidrogênio de 2,0 a 0,7% em volume e amostras  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ ,  $CuO/ZnO$  e  $CuO$ , verificaram que, em relação à taxa de redução, medida pela fração

de oxigênio removida do  $\text{CuO}$ , existiam três estágios distintos. O primeiro, correspondente ao período de indução, onde observou-se a presença de uma pequena quantidade de cobre na forma de pequenos cristais, juntamente com  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O segundo estágio, terminado após 50% da redução total do  $\text{CuO}$ , no qual notaram a presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e pequenas quantidades de cobre. O terceiro estágio levando à formação do cobre metálico.

Em relação à temperatura, à medida que esta aumentou a taxa de redução também aumentou.

A concentração de hidrogênio afetou a taxa de redução, desacelerando esta, na medida em que a concentração de crescia.

A presença de dióxido de carbono, em pequenas concentrações, na mistura redutora afetou a redução. Eles constataram que a cinética da redução foi similar em relação à mistura redutora  $\text{H}_2/\text{N}_2$  apenas até o limite de 40 a 50%, após o que houve uma desaceleração. Tal constatação permitiu concluir que o  $\text{CO}_2$  impede a redução total do óxido de cobre a cobre metálico, mantendo-o estabilizado no seu estado de oxidação intermediário. Em consequência o estado final do catalisador é da forma  $\text{Cu}^+/\text{ZnO}$ .

Dentre as amostras analisadas, os autores constataram que os sistemas  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  possuem uma taxa de redução menor que a do  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ , sugerindo a existência de uma interação entre o cobre (I) e óxido de zinco, na forma de uma solução sólida resistente à redução.

A etapa de redução neste trabalho foi feita utilizando a instalação experimental descrita no parágrafo 4.2 e mostrada nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Antes de iniciar a redução, o reator era pré-aquecido com gás inerte (nitrogênio ou argônio). O tempo necessário para atingir a temperatura de redução era de, aproximadamente, 5 (cinco) horas, após o que o gás inerte era substituído pela mistura redutora.

A mistura  $H_2/N_2$  (2% em volume de  $H_2$ ), transportada no tubo de aço 1/8", passava pelo sistema de medição de vazão composto de um regulador de pressão, ítem 4 da figura 4.1, que mantinha a pressão estabilizada em 4 atm, uma válvula de controle de fluxo, 5, e um medidor capilar, 6, que mantinha a vazão em 3,5 l/h, até atingir o reator. O tempo de redução era de 20 (vinte) horas à temperatura de 250°C.

Um método que poderia ser utilizado para medir a redução seria através da análise da água produzida. Encerrada a produção de água, a redução estaria completada. Porém, devido à pouca quantidade de água produzida e à pouca sensibilidade do sistema de análise que se utilizava, não foi possível identificar esta substância nesta etapa de redução. Entretanto, baseado em experimentos de outros autores (Ruggeri<sup>(10)</sup>, Klier<sup>(3)</sup>, etc.) pode-se afirmar que o tempo de redução usado a esta temperatura foi suficiente para que houvesse redução total.

## 4.6 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste trabalho, no que se refere à caracterização cinética, era a análise qualitativa da atividade dos catalisadores Cu/ZnO-67/33 e 30/70, comparando-as com o catalisador "comercial".

O propósito inicial era a utilização da mistura reacional composta de  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ , pois o dióxido de carbono, como se viu, aumenta a atividade do catalisador e a função deste componente poderia ser estudada. Entretanto não foi possível testar todos os catalisadores com a mesma mistura reagente, uma vez que, a válvula de redução de pressão, ítem 17 da figura 4.1, rompeu-se, provocando a combustão dos reagentes acondicionados em um cilindro de 5,5 m<sup>3</sup> e grande parte da instalação teve que ser refeita. As composições das misturas reacionais usadas neste experimento foram então:

| catalisador     | mistura reag.                      | composição<br>(% em volume) |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Cu/ZnO<br>67/33 | $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ | 2/28/70                     |
| Cu/ZnO<br>30/70 | $\text{CO}/\text{H}_2$             | 30/70                       |
| "comercial"     | $\text{CO}/\text{H}_2$             | 30/70                       |

Inicialmente fez-se uma cromatografia das misturas reagentes  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  (28/2/70% em volume) e  $\text{CO}/\text{H}_2$  (30/70% em volume), cujos cromatogramas são mostrados nas figuras 4.8 e 4.9. A identificação dos picos é feita na tabela 4.3.

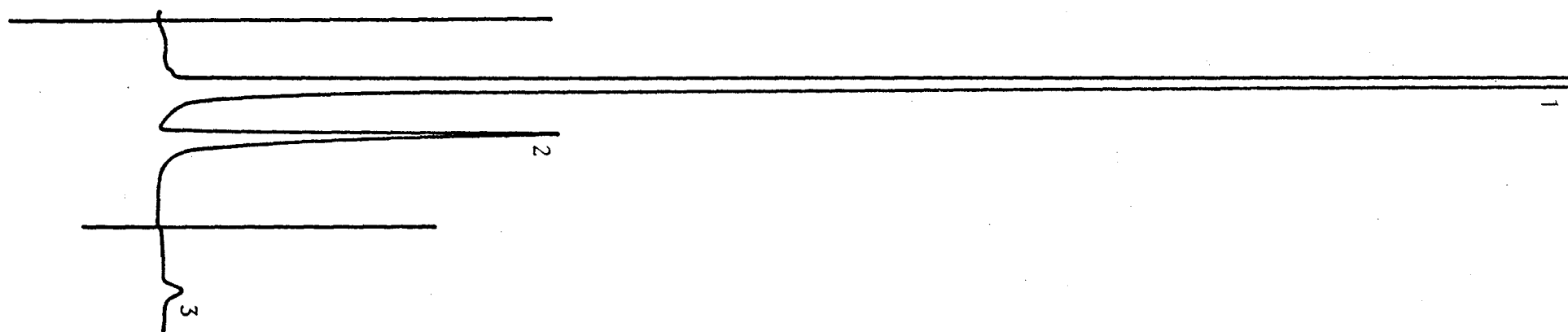


Figura 4.8 - Cromatograma da mistura reagente  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Colunas de peneira molecular e porapak N. Temp. da coluna =  $40^\circ\text{C}$ , Atenuação = x8.

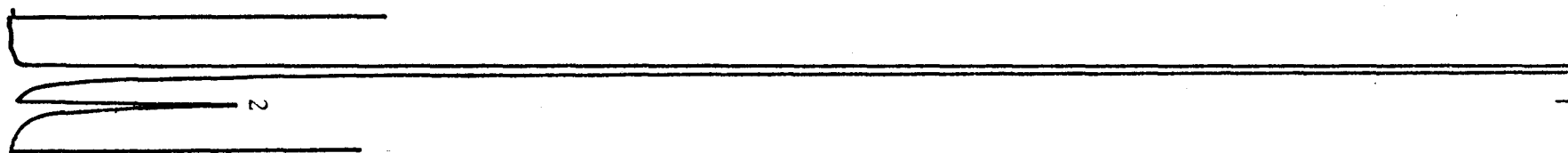


Figura 4.9 - Cromatograma da mistura reagente CO/H<sub>2</sub>. Coluna de peneira molecular. Temp. de coluna = 35°C, Atenuação = x8.

| Figura | Nº do pico | componente          |
|--------|------------|---------------------|
| 4.8    | 1          | H <sub>2</sub> (a)  |
|        | 2          | CO (a)              |
|        | 3          | CO <sub>2</sub> (b) |
| 4.9    | 1          | H <sub>2</sub> (a)  |
|        | 2          | CO (a)              |

TABELA 4.3 - Identificação dos cromatogramas das misturas reagentes. (a) coluna de peneira molecular e (b) coluna de porapak N.

O procedimento utilizado para todos os catalisadores foi a análise dos componentes "leves" para baixas temperaturas de coluna e componentes "pesados" para altas temperaturas de colunas, isto, porque não se dispunha de um programador linear de temperatura (PLT) ligado ao cromatógrafo. Neste caso foi necessário analisar os componentes CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com temperatura das colunas, peneira molecular e porapak, entre 30 e 40°C, com apenas o componente CO<sub>2</sub> separado na coluna porapak, após a válvula de reversão e os demais componentes analisados na coluna peneira molecular. O uso desta faixa de temperatura na análise dos componentes "pesados" causavam um elevado tempo de retenção e uma baixa resolução dos picos, por esta razão foi necessário aumentar a temperatura das colunas acima de 100°C e analisar os componentes H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>OH na coluna porapak, da mesma forma que os componentes "pesados" nesta temperatura, os picos dos componentes "leves" apresentaram uma baixa resolução.

Os resultados experimentais para o catalisador 67/33 são mostrados nas figuras 4.10 e 4.11. A identificação dos componentes "leves", figura 4.10, foi possível através da comparação com as figuras 4.7 e 4.8, conforme a tabela 4.4 a seguir.

| Figura | Nº do pico | componente      |
|--------|------------|-----------------|
| 4.7    | 1          | H <sub>2</sub>  |
|        | 2          | N <sub>2</sub>  |
|        | 3          | CH <sub>4</sub> |
|        | 4          | CO              |
|        | 5          | CO <sub>2</sub> |
| 4.8    | 1          | H <sub>2</sub>  |
|        | 2          | CO              |
|        | 3          | CO <sub>2</sub> |
| 4.10   | 1          | H <sub>2</sub>  |
|        | 2          | CH <sub>4</sub> |
|        | 3          | CO              |
|        | 4          | CO <sub>2</sub> |

TABELA 4.4 - Identificação dos componentes do cromatograma da figura 4.10.

Portanto, o pico 2 que aparece na figura 4.10 pôde ser identificado como sendo o metano.

Em relação à figura 4.11, em que a separação foi feita na coluna porapak, observa-se o aparecimento, além dos componentes "leves", de mais dois outros picos (4 e 5).



Estes componentes, provavelmente, seriam o metanol e a água e a identificação foi possível quando, posteriormente, no teste do catalisador 30/70, teve-se a idéia de injetar metanol na linha, o que será descrito a seguir.

Os dados experimentais para o catalisador 30/70 são mostrados nas figuras 4.12 e 4.13. Procedeu-se da mesma maneira, conforme descrita para o catalisador 67/33, para a identificação dos componentes "leves" e pode ser visto na tabela 4.5.

| Figura | Nº do pico | componente      |
|--------|------------|-----------------|
| 4.7    | 1          | H <sub>2</sub>  |
|        | 2          | N <sub>2</sub>  |
|        | 3          | CH <sub>4</sub> |
|        | 4          | CO              |
|        | 5          | CO <sub>2</sub> |
| 4.9    | 1          | H <sub>2</sub>  |
|        | 2          | CO              |
| 4.12   | 1          | H <sub>2</sub>  |
|        | 2          | CH <sub>4</sub> |
|        | 3          | CO              |

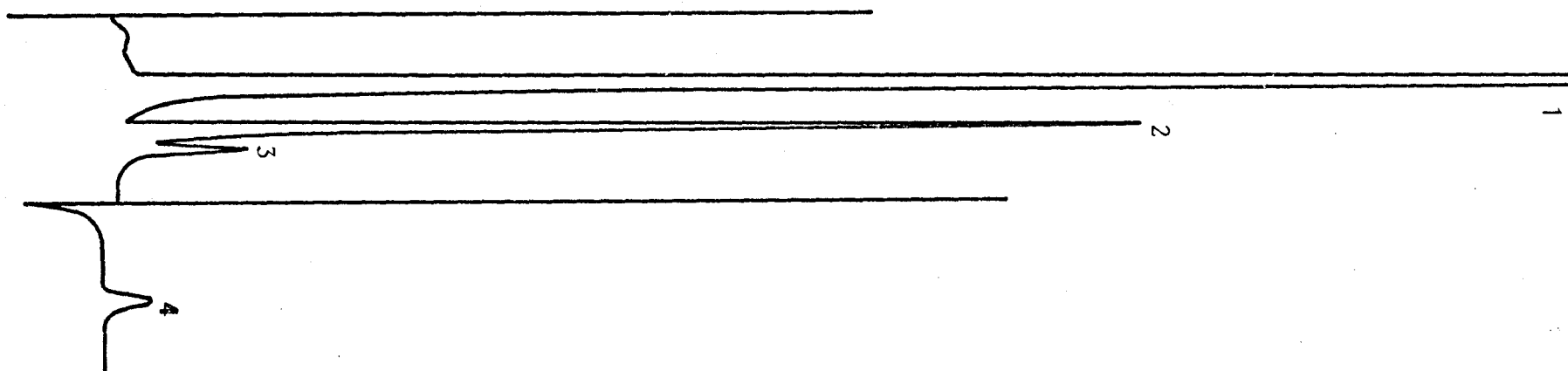
TABELA 4.5 - Identificação dos componentes do cromatograma da figura 4.12.

Semelhantemente ao catalisador 67/33, para o catalisador 30/70 o metano (pico 2 da figura 4.12) foi identificado com um dos produtos da reação de síntese do metanol.

Os componentes "pesados" para o catalisador 30/70 são mostrados na figura 4.13 em que a separação foi feita na coluna porapak. Para a identificação dos componentes que aprecem nos picos 4 e 5 procedeu-se da seguinte maneira: na tubulação próxima ao cromatógrafo introduziu-se uma conexão "T" em que uma das extremidades continha um septo de silicone e com uma seringa injetou-se o metanol hidratado, resultando em um aumento correspondente aos picos 4 e 5, conforme se vê na figura 4.14.

O teste cinético com o catalisador comercial é apresentado na figura 4.15, apenas para os componentes "leves", na coluna de peneira molecular. Neste cromatograma observa-se a presença de dois picos: o pico 1 corresponde ao hidrogênio e o pico 2, com tempo de retenção 2,26, próximo do tempo do CO, 2,35 (tabela 4.1). Portanto, provavelmente, a síntese do metanol usando o catalisador "comercial" não produziu metano.

Não foi possível analisar os componentes "pesados" para este catalisador, pois o conteúdo do cilindro de reagentes CO/H<sub>2</sub> foi todo consumido.



Figuras 4.10 - Cromatograma da síntese do metanol com catalisador 67/33. Colu  
nas de peneira molecular e porapak N. Temp. de colunas = 40°C,  
Atenuação = x8.

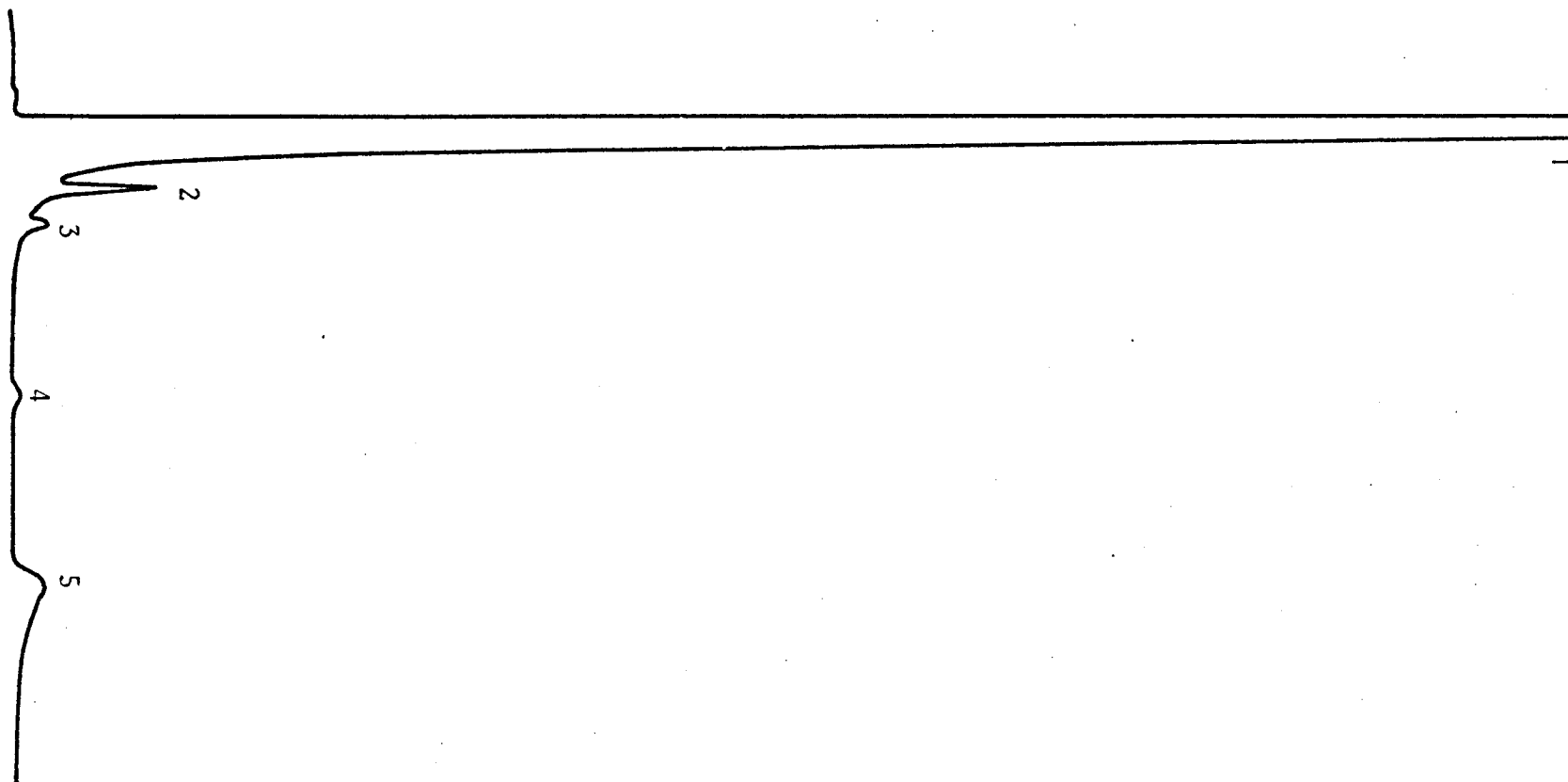


Figura 4.11 - Cromatograma do catalisador 67/33. Coluna de porapak N.  
Temp. da coluna = 120°C, Atenuação = x8.

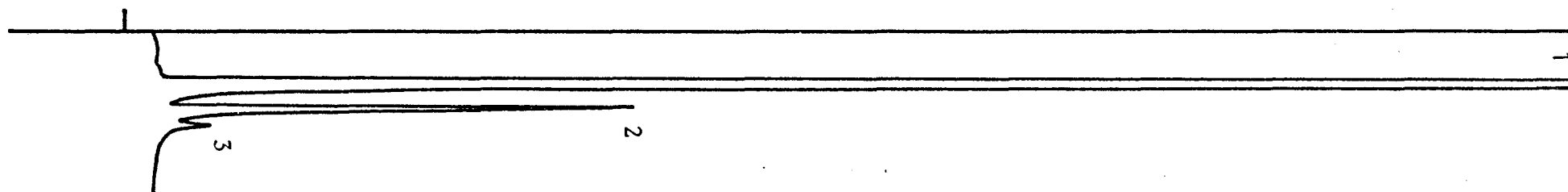


Figura 4.12 - Cromatografia para catalisador 30/70. Coluna peneira molecular. Temp. da coluna = 40°C, Atenuação = x8.

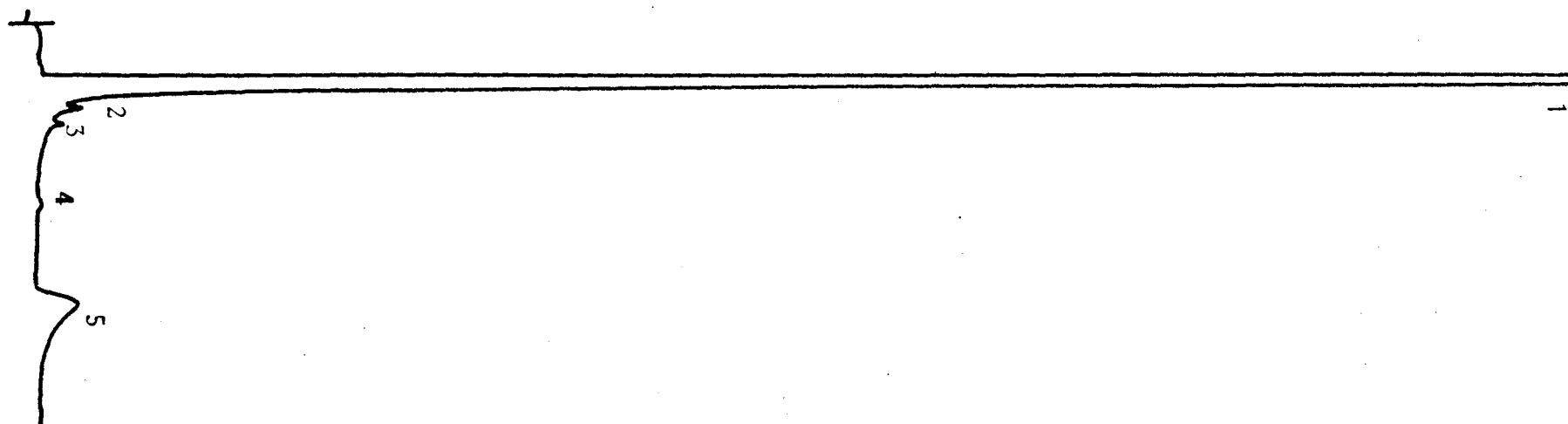


Figura 4.13 - Cromatografia para catalisador 30/70. Coluna porapak N.  
Temp. da coluna = 150°C, Atenuação = x8.

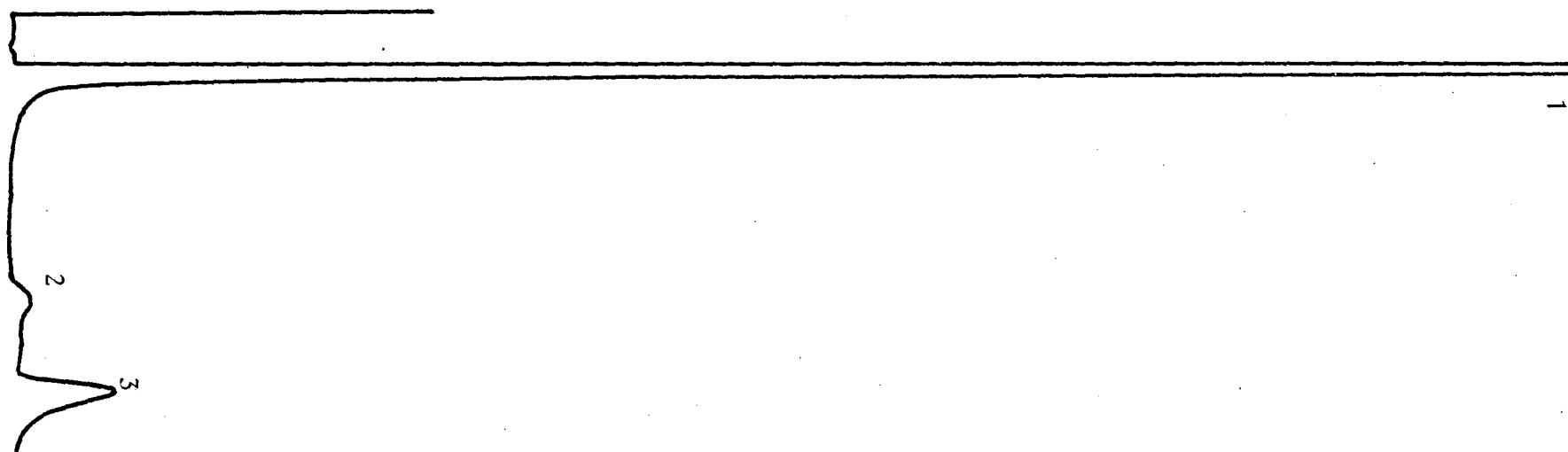


Figura 4.14 - Cromatografia para catalisador 30/70 com injeção de metanol.  
Coluna porapak N. Temp. da coluna = 150°C, Atenuação = x8.

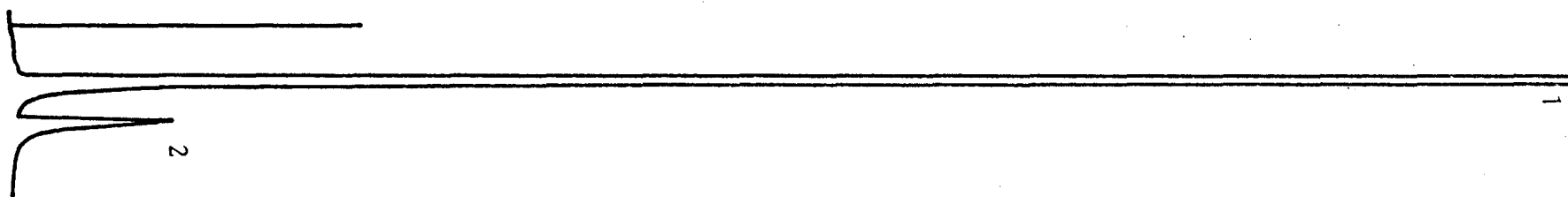


Figura 4.15 - Cromatografia para catalisador "comercial", coluna de peneira molecular. Temp. da coluna = 35°C, Atenuação = x8.



## CAPÍTULO 5

## DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E SUGESTÕES

## 5.1 - DISCUSSÃO

5.1.1 - Método de preparação do catalisador

O método utilizado na preparação dos catalisadores foi o da co-precipitação a partir de nitratos de cobre e zinco. Inicialmente as soluções destes nitratos eram misturadas e a seguir adicionado lentamente o carbonato de sódio causando a formação do precipitado. Este método consiste basicamente de uma etapa química - a reação propriamente dita, e de operações físicas subsequentes, tais como, filtração, lavagem, secagem, calcinação, prensagem, trituração e peneiramento.

Quanto à reação de precipitação, esta deverá levar à formação de um precipitado que contenha, como componente principal, o composto  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , uma vez que existe a hipótese de que o sítio ativo é o cobre disperso no óxido de zinco. Para que isto ocorra é necessário que as quantidades iniciais dos nitratos de cobre e zinco sejam adequadas, que haja um controle na temperatura de precipitação e haja boas condições de mistura.

No que se refere ao tratamento físico dos catalisadores, as etapas de lavagem e calcinação são de particular importância. Após a etapa de lavagem as amostras deveriam

ser submetidas a análise por espectroscopia Auger para verificar o teor de impurezas tais como: Al, C, S, Cl, Na e Ca, cuja presença podem alterar a seletividade do catalisador. Essa análise não foi realizada neste trabalho em parte pela dificuldade de realizá-la e em parte por na época não ter sido considerada tão relevante. A temperatura máxima de calcinação deverá ser suficiente para que ocorra a decomposição dos hidroxí-nitratos e hidroxí-carbonatos, porém, sem causar a decomposição dos óxidos de cobre e zinco. Tais exigências fazem com que a mesma não ultrapasse 350°C.

O método de preparação de catalisadores por precipitação tem uma grande vantagem sobre os demais métodos: proporcionar uma mistura uniforme, a nível molecular, dos componentes, permitindo a distribuição uniforme dos sítios ativos no catalisador final e assegurando maior flexibilidade na forma e tamanho dos "pellets".

Uma desvantagem deste método é, que, se dois ou mais compostos estão presentes, eles poderão precipitar com diferentes taxas afetando a estrutura final do sólido. Neste sentido foram efetuadas algumas análises por raio-X e constatou-se uma composição semelhante àquelas da literatura<sup>(5)</sup>.

#### 5.1.2 - Montagem experimental

A instalação experimental projetada e construída para testes cinéticos dos catalisadores da síntese do metanol baseou-se em algumas informações de publicações técnicas (1,3,22).

A obtenção de dados experimentais para medidas de

atividade catalítica e estudo do mecanismo e taxa de reação que procederam os trabalhos de Natta e seus colaboradores (por volta de 1950) quase sempre era feita a partir de medidas nas próprias instalações em larga escala. Em vista da grande massa de catalisador utilizada na indústria, há sempre um elevado gradiente de temperatura ao longo do leito catalítico, por mais eficiente que seja o sistema de dissipação de calor. Portanto estas medidas não poderiam ser utilizadas numa rigorosa interpretação da atividade catalítica e mecanismo de reação<sup>(2)</sup>.

Após os trabalhos de Natta, tem-se notícia de apenas dois grupos de pesquisadores que utilizaram instalações de bancada para coleta de dados cinéticos para a síntese do metanol: Shimomura e colaboradores<sup>(22)</sup> além de Klier e outros<sup>(6)</sup>.

Algumas dificuldades estão associadas a montagem utilizada neste trabalho. A operação a alta pressão provoca vazamentos, cuja eliminação consome um tempo elevado. Tratando-se de uma mistura altamente explosiva é grande o risco associado a esta instalação e, como se viu, não foi possível testar todos os catalisadores com a mesma mistura reagente.

#### 5.1.3 - Sistema de análise

A identificação dos produtos e reagentes não convertidos foi feita utilizando-se de um cromatógrafo "VARIAN" modelo 1420, um registrador e um integrador modelo CG100 ambos da "Instrumentos Científicos CG Ltda".

Apesar de tratar-se de uma técnica universal de

análise, uma dificuldade está associada a cromatografia de a mostras gasosas, qual seja, a obtenção de um padrão para cálculo dos fatores de correção necessários para a medição quantitativa.

Pelas limitações de tempo inerentes a uma tese de mestrado, pelas dificuldades causadas pelo acidente anteriormente citado e, ainda, pelas limitações do cromatógrafo disponível, foi decidido dirigir os testes cinéticos para a comparação das atividades dos catalisadores usando apenas a análise qualitativa.

#### 5.1.4 - Reator

Conforme citado anteriormente, o reator usado não foi projetado para a reação de síntese do metanol. Em vista disto, ele apresentou alguns problemas relacionados a seguir:

- O reator era fixado na camisa externa por uma porca, ítem 2 da figura 4.4, que ficava em contato direto com os gases a alta pressão. Para evitar escapamento era necessário um atarraxamento muito vigoroso tornando a operação abre/fe - cha, para a troca do catalisador, bastante difícil.
- O reator era constituído por uma massa metálica muito grande, que provocava muita dissipação de calor.
- O reator apresentava uma geometria que não permitia a adaptação de um sistema de aquecimento por banho térmico, leito fluidizado, etc.

Em face principalmente, às duas últimas dificuldades citadas, o melhor perfil de temperatura conseguido mostrou uma variação de 3<sup>o</sup>C ao longo dos 5 cm de leito catalítico.

## 5.2 - CONCLUSÕES

### 5.2.1 - Área superficial

Considerando que possivelmente, no catalisador binário Cu/ZnO, os sítios ativos constituem-se de cobre<sup>(I)</sup> dissolvidos na fase ZnO, formando uma espécie de soluto disperso num solvente sólido, a dimensão da área superficial tem um pronunciado efeito na quantidade de gás adsorvido e, portanto, na atividade do catalisador.

As medidas das áreas obtidas conforme descrito no capítulo 3, foram as seguintes:

|             |                        |
|-------------|------------------------|
| 67/33       | 14,5 m <sup>2</sup> /g |
| 30/70       | 24,0 m <sup>2</sup> /g |
| "comercial" | 29,0 m <sup>2</sup> /g |

As áreas superficiais dos catalisadores preparados neste trabalho tem valores comparáveis às do catalisador comercial, testado e usado industrialmente.

Os valores de área superficial disponíveis na literatura, nas condições próximas deste trabalho, estão listados na tabela 5.1. Para medição destas áreas os autores<sup>(5)</sup> utilizaram como adsorbato o argônio, enquanto que neste trabalho usou-se o nitrogênio. O uso de diferentes adsorbatos em um mesmo adsorvente causa diferenças nos valores das áreas<sup>(31)</sup>. Além do mais as medidas constantes na tabela 5.1 referem-se ao catalisador após o uso.

| composição<br>do catalisador<br>CuO/ZnO | área superficial<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 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                                   | 8,6                                     |

TABELA 5.1 - Área superficial dos catalisadores  
CuO/ZnO<sup>(5)</sup>.

#### 5.2.2 - Atividade dos catalisadores

Pelos resultados experimentais, descritos no capítulo 4, pode-se concluir que os catalisadores preparados neste trabalho produziram metanol a partir de misturas reagentes compostas de H<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>.

Os produtos obtidos foram metanol, água e metano. Não houve a formação de éter dimetílico. Em particular o metano é um produto indesejável desta reação.

A produção de metano decorre da adsorção dissociativa do monóxido de carbono ou da ação de impurezas presentes na superfície do catalisador. Quanto à primeira hipótese dos componentes que constituem o catalisador, o óxido de zinco é um pobre adsorvente do monóxido de carbono enquanto o

cobre adsorve não dissociativamente a molécula do monóxido<sup>(5)</sup>. Quanto à segunda hipótese, a presença de impurezas, principalmente o sódio pode provocar a formação do metano cujo mecanismo não é ainda claro. Provavelmente, as impurezas presentes na superfície do catalisador provocam a adsorção dissociativa do monóxido de carbono.

Outra possível fonte de produção de metano é a presença de carbono residual no catalisador, que deveria ser eliminado quando do catalisador em uso, conforme se vê na figura 5.1, que mostra os resultados obtidos por Herman e colaboradores<sup>(5)</sup>, que realizaram uma análise por espectroscopia Auger de um catalisador Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60/30/10).

Conforme se vê pela figura, o pico do carbono próximo a 300 eV desapareceu quando do catalisador em uso. O carbono residual estava presente como carbonato na forma calcinada.

### 5.2.3 - Mecanismo de Reação

Duas questões principais são, ainda, assunto de controvérsia entre os pesquisadores do mecanismo de reação da síntese do metanol. A primeira refere-se à rota de reação e a segunda aos intermediários desta reação.

O metanol pode ser produzido, conforme citado anteriormente, tanto via hidrogenação do dióxido de carbono como pela hidrogenação do monóxido de carbono. O mecanismo proposto por Chinchén e outros<sup>(8)</sup>, para a produção do metanol através da hidrogenação do dióxido de carbono é o seguinte:

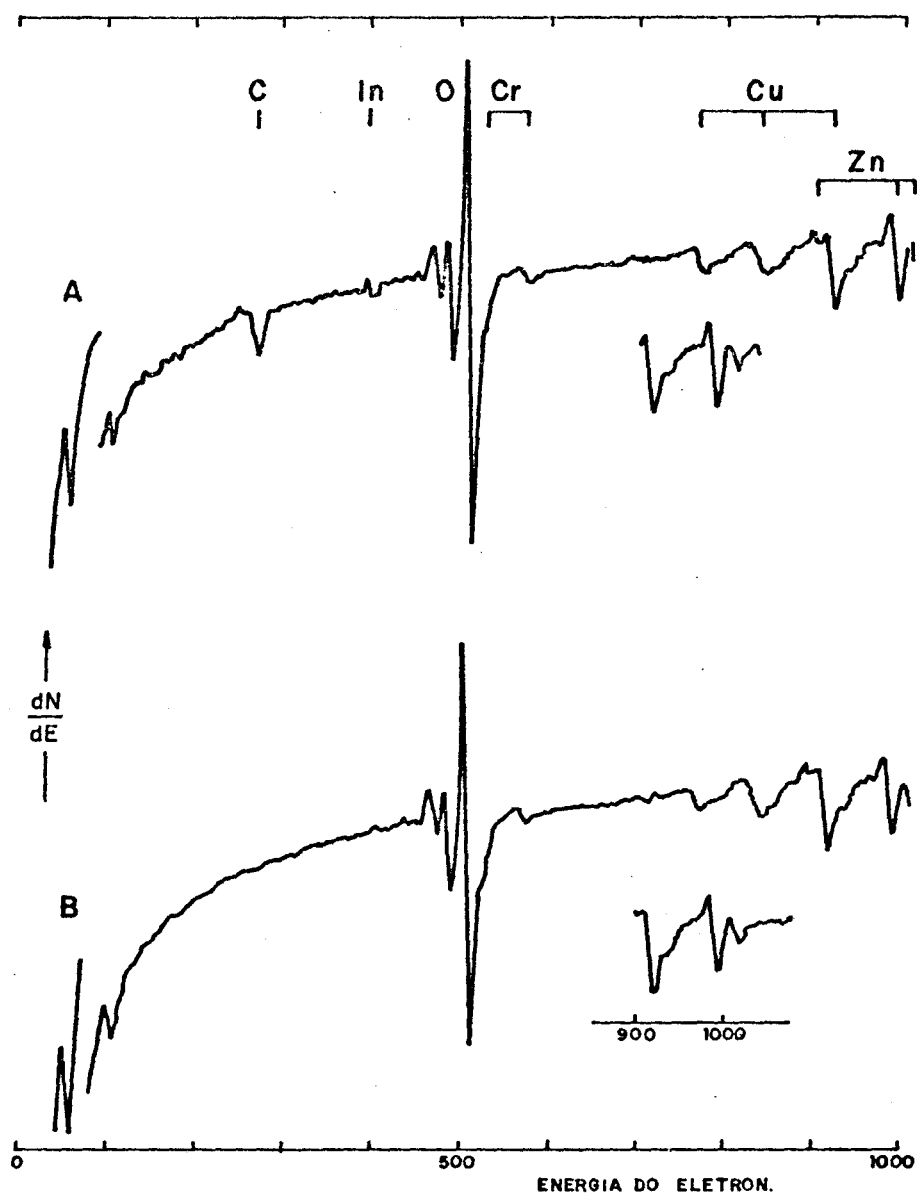
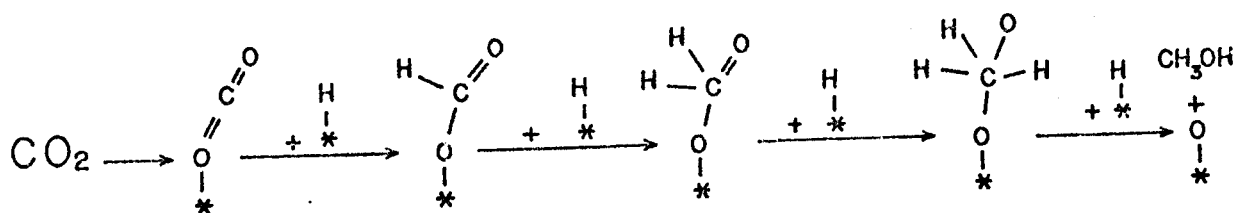
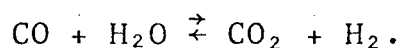


Figura 5.1 - Espectro AUGER do catalisador Cu/Zn/Cr (60/30/10). a) após calcinação a 350°C; b) após teste na síntese do metanol<sup>(5)</sup>.

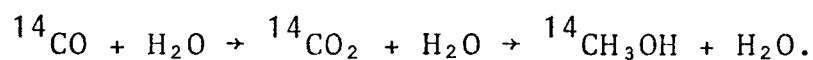




O  $\text{CO}_2$  é formado, segundo estes autores, pela reação gás-água:



O principal argumento para essa proposição fundamenta-se na seguinte observação: utilizando quantidades equimolares de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , porém, marcando o carbono do monóxido com o isótopo 14 verificaram um alto teor de metanol radioativo em comparação com o metanol não radioativo, concluindo que o mecanismo principal é a reação



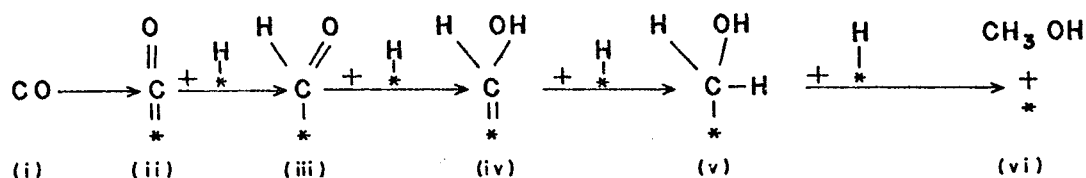
Uma questão que coloca em dúvida a predominância deste mecanismo é o fato de que a hidrogenação do dióxido de carbono é ainda mais desfavorável termodinamicamente que a hidrogenação do monóxido de carbono e, portanto, o rendimento do metanol deveria ser menor que o observado.

No que se refere à produção do metanol através da hidrogenação do monóxido de carbono, existem divergências entre os autores quanto à adsorção dos reagentes e os intermediários formados.

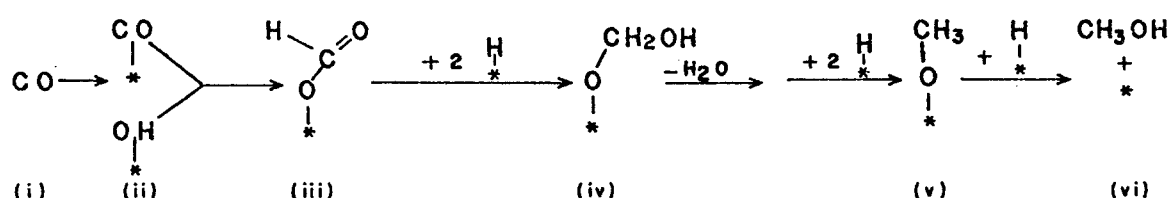
Em um trabalho de revisão sobre a síntese do meta-

no1, Kung<sup>(23)</sup> apresenta duas hipóteses para o mecanismo desta reação:

#### MECANISMO A:



#### MECANISMO B:



O mecanismo A é proposto por Herman e colaboradores<sup>(5)</sup> e foi discutido neste trabalho. Segundo estes pesquisadores, o óxido de zinco por um lado é um bom catalisador da hidrogenação, e ativa a molécula de hidrogênio, dando origem aos grupos ZnH e ZnOH e por outro lado é um pobre adsorvente do monóxido de carbono. A primeira etapa neste mecanismo é a adsorção do monóxido no  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e adsorções sucessivas do hidrogênio na superfície ZnO. Os intermediários formados são o formilo (iii) e o hidroxycarbonilo (v) (metóxido).

A principal restrição a este mecanismo reside no fato de que a adsorção carbono-metal forma uma ligação bastante forte<sup>(23)</sup>.

Quanto ao mecanismo B proposto por Deluzarche e outros<sup>(23)</sup>, a etapa principal seria a inserção do CO na hidroxila para formar o formiato, seguida de hidrogenações suces-

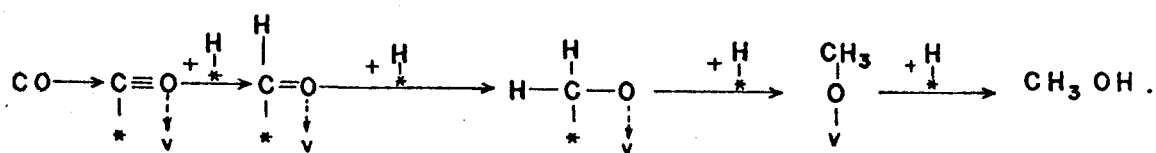
sivas e desidratação levando à formação do metóxido como intermediário. A inserção do CO na hidroxila é extremamente dificultada tornando o mecanismo pouco provável.

Evidentemente a introdução do componente cobre como catalisador da síntese do metanol tem uma função importante, traduzida por um significativo decréscimo na pressão de operação. Por isto pode-se concordar com Herman e colaboradores<sup>(5)</sup> que o sítio ativo, até então atribuído ao ZnO, é deslocado para o Cu(I). O efeito do cobre é:

- (i) a adsorção do monóxido de carbono formando uma ligação Cu-CO mais forte que o Zn-CO, e
- (ii) aumentar a vacância de oxigênio.

Entretanto, no mecanismo proposto por Herman e colaboradores<sup>(5)</sup> não há a formação do metóxido, que é um intermediário muito provável para a reação, conforme detectado por Nagarjunan<sup>(23)</sup>.

O mecanismo mais provável, então, para a síntese do metanol consiste na ligação carbono-oxigênio e não na ligação carbono-superfície. Este mecanismo pode ser esquematizado como se segue:



Neste mecanismo proposto por Kung<sup>(23)</sup>, o símbolo v representa a superfície com vacância de oxigênio, devido às imperfeições do retículo do ZnO e aumentada pela ocupação do Cu(I). O carbono é adsorvido no cobre e o oxigênio da mo-

molécula do monóxido interage com a superfície deficiente em elétrons. A molécula de hidrogênio é ativada pelo ZnO e adsorvida na superfície próxima à adsorção do monóxido de carbono.

A conclusão que se pode chegar é que o mecanismo da reação de síntese do metanol ainda não está completamente elucidado, sendo necessários mais estudos para se obter resultados conclusivos.

### 5.3 - SUGESTÕES

Ao "término" deste trabalho temos a firme convic  
ção que o mecanismo da reação de síntese do metanol não é,  
ainda, um assunto devidamente esclarecido.

Em geral, acreditamos que existe a necessidade de  
novos trabalhos experimentais, para que a proposta de meca -  
nismo se possa basear mais em evidência experimentais do  
que em suposições.

Em particular, algumas questões deverão ser revis  
tas, tais como, a função do dióxido de carbono como reagente,  
os intermediários da reação, a influência do óxido de cromo  
ou óxido de alumínio, etc.

Por outro lado, é necessário melhorar a técnica de lavr  
lavagem ou adaptar outros procedimentos na preparação do ca-  
talisador, para evitar a formação de metano.

Há ainda a necessidade de testar outros catalisado  
res, apontados na literatura, como ativos na síntese do meta  
nol. tais como os à base de paládio, irídio e ródio, os  
quais poderão ser ativos à temperaturas mais baixas que os  
catalisadores à base de cobre e zinco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G.; PASQUON, I. - "Interpretazione cinetica della catalisi eterogenea e loro applicazioni alle realizzazioni traggendo ad alta pressione - I. Sintesi del metanolo". La Chimica e L'Industria, vol. XXXV: 705-724, 1953.
02. EMMET, P.H. - Catalysis, Synthesis of Methanol (G. Natta), Vol. III, Reinhold, New York, 1955.
03. Klier, K. - Methanol Synthesis - Advances in Catalysis, Vol. 31, Academic Press, 245, 313, 1982.
04. BOWKER, M. - "Chemisorption and Industrial Catalytic Processes" - Vacuum, 33: 669-685, 1983.
05. HERMAN, R.G.; Klier, K.; SIMMONS, G.W.; FINN, B.P and BULKO, J.B. - "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H<sub>2</sub> I. Phase Composition, Electronic Properties and Activities of the Cu/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts - Journal of Catalysis, 56: 407-429, 1979.
06. Klier, K.; CHATIKAVANIJ, V.; HERMAN, R.G. and SIMMONS, G.W. - Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H<sub>2</sub>. IV. The Effects of Carbon Dioxide - Journal of Catalysis, 74: 343-360, 1982.

07. VEDAGE, G.A.; PITCHAI, R.; HERMAN, R.G. and KLIER, K. - Water Promotion and Identification of Intermediates in Methanol Synthesis - 8th Int. Congres. Catal., Anais, Vol. II: 47-59, 1984.
08. CHINCHEN, G.C.; DENNY, P.J.; PARKER, D.G.; SHOT, G.D.; SPENCER, M.S.; WAUGH, K.C. and WHAN, D.A. - The Activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanol Synthesis Catalysts - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Symposium on Methanol and Synthetic Fuels, 1984.
09. SENGUPTA, G.; GUPTA, D.K.; KUNDU, M.L.; SEN, S.P. - Effect of Reduction Conditions upon Metal Area in CuO-ZnO Catalyst - Journal of Catalysis, 67: 223-225, 1981.
10. RUGGIERI, O.; TRIFIRÓ, F. and VACCARI, A. - Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis, I. A study of the Reduction Process - Journal of Solid State Chemistry, 42: 120-124, 1982.
11. MEHTA, S.; SIMMONS, G.W.; KLIER, K. and HERMAN, R.G. - Catalytic Synthesis of Methanol from Co/H<sub>2</sub> - II. Electron Microscopy (TEM, STEM, Microdiffraction, and Energy Dispersive Analysis) of the Cu/ZnO and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts - Journal of Catalysis, 57: 339-360, 1979.

12. BULKO, J.B.; HERMAN, R.G.; KLIER, K. and SIMMONS, G.W. - Optical Properties and Electronic Interactions of Microcrystalline Cu/ZnO Catalysts - The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83. 3118-3122, 1979.
13. HERMAN, R.G.; SIMMONS, G.W. and KLIER, K. - Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H<sub>2</sub>. III. The role of alumina and Ceria in the Cu/ZnO Syntem - 7th. Intern. Congr. Catal. - 475-485, 1981.
14. BUSCA, G.; LORENZELLI, V. - Infrared Spectroscopic Identification of Species Arising from Reactive Adsorption of Carbon Oxides on Metal Oxide Surfaces - Materials Chemistry, 7: 89-122, 1982.
15. LAVALLEY, J.C.; SAUSSEY, J. and BOVET, C. - Infrared Spectroscopic Study of the CO<sub>2</sub> Adsorption Effect on the Surface acidity of Zinc Oxide - Journal of Molecular Structure, 80: 191-194, 1982.
16. SAUSSEY, J.; LAVALLEY, J.C.; LAMOTTE, J. and RAIS, T. - I.R. Spectroscopic Evidence of Formyl Species formed by CO and H<sub>2</sub> Co-adsorption on ZnO and Cu-ZnO - J. Chem. Soc. Chem. Commun., 178-179, 1982.
17. SAUSSEY, J.; LAVALLEY, J.C. and BOVET, C. - Infrared Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on ZnO - J. Chem. Soc., Faraday Trans. I: 1457-1463, 1982.



18. LAVALLEY, J.C.; SAUSSEY, J. and RAIS, T. - Infrared  
Study of Interaction Between CO and H<sub>2</sub> on AnO:  
Mechanism and Sites of Formation of Formyl Species -  
Journal of Molecular Catalysis, 17: 289-298, 1982.
  
19. GRIFFIN, G.L. and YATES Jr., J.T. - Coadsorption Studies  
of CO and H<sub>2</sub>O on ZnO - J. Chem. Phys., 77: 3751-3758,  
1982.
  
20. UENI, A.; ONISHI, T. and TAMERU, K. - Reaction  
Intermediates in Methyl Alcohol Decomposition on ZnO
  
21. BROWKER, M.; HOUGHTON, H. and WAUGH, K.C. - Mechanism  
and kinetics of Methanol Synthesis on Zinc Oxide -  
J. Chem Soc., Faraday Trans. I, 77: 3023-3036, 1981.
  
22. SHIMONURA, K.; OGAWA, K.; OBA, M. and KOTERA, Y. -  
Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst: The  
Structure of a Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina  
Catalyst for Mehtanol Synthesis - Journal of  
Catalysis, 52, 191-205, 1978.
  
23. KUNG, H.H. - Methano Synthesis - Catal. Rev. - Sci. Eng.  
22: 235-259, 1980.
  
24. WILLIAMS, R.J.J. and CUNNINGHAM, R.E. - Noncatalytic  
Gas-solid Reaction. Chromium Oxide Catalyst in  
Methanol Synthesis - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.  
13: 49-60, 1974.

25. APAI, G.R., MONNIER, MONNIER, J.R. and HANRAHAN, M.J. - Relationship Between Stable Monovalent Copper in Copper - Chromia Catalysts and Activity for Methanol Formation J. Chem. Soc., Chem. Commun., 212-213, 1984.
26. Del PIERO, G.; TRIFIRO, F. and VACCARI, A. - Non-stoichiometric Zn-Cr Spinel as Active Phase in the Catalytic Synthesis of Methanol - J. Chem., Soc. Chem. Commun., 656-658, 1984.
27. DELUZARCHE, A.; HINDERNANN, J.P. and KIEFFER, R. - Carbon Monoxide - Hydrogen Reactions; Possible Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis - J. Chem. Research, 72-73, 1981.
28. LILEY, P.E. - Thermodynamic Properties of Methanol - Chemical Engineering; Nov.: 59-60, 1982.
29. HILL Jr., C.G., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", John Wiley and Sons, New York, 1977.
30. FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B. - "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, New York, 1979.
31. SMITH, J.M. - "Chemical Engineering Kinetics", 3<sup>d</sup> ed. McGraw Hill, New York, 1981.

