

Síntese do Metanol em ZnO com e sem cobre usando pontos de carga

João B. L. Martins¹ (PQ), Diego Honda¹ (IC), José R. dos Santos Politi¹ (PQ), Elton A. S. de Castro^{1,2}, Ricardo Gargano (2) lopes@unb.br

1- Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 70904879,; 2- Instituto de Física, Universidade de Brasília, DF, 70910970.

Palavras Chave: ZnO, cobre, síntese do metanol, cargas

Introdução

ZnO apresenta uma ampla aplicação¹, que justifica o interesse no entendimento das suas propriedades físicas e químicas. Em particular o estudo das superfícies apolar, (10 $\bar{1}$ 0), e polares, (0001) e (000 $\bar{1}$). O entendimento das propriedades destas superfícies poderá ser útil para o conhecimento de reações catalíticas que ocorrem em superfície de ZnO. Mas, ainda é importante o uso de dopantes em superfícies deste óxido. Comumente é utilizado como catalisador industrial para a síntese do metanol, o catalisador ZnO/Cu². Entretanto, existem divergências na literatura sobre a partida através da mistura CO/H₂ e CO₂/H₂³.

Assim estudos teóricos foram realizados para contribuir com o entendimento da importância do cobre na síntese do metanol em superfície de ZnO. Foi utilizada o nível RHF/3-21G com pontos de carga, para diminuir o efeito de número de ligações das bordas, num modelo de (ZnO)₇₃₆. O estudo foi realizado na superfície polar do ZnO.

Resultados e Discussão

Para um bom rendimento, a síntese do metanol com o catalisador de ZnO, ocorre em condições bastante severas: 573-673K e 150-200 atm. Entretanto, a síntese com Cu/ZnO ocorre a 473-523K e 50-100 atm. A energia de ativação é de somente 18 kcal/mol (Cu/ZnO) comparado com 30 kcal/mol em ZnO.

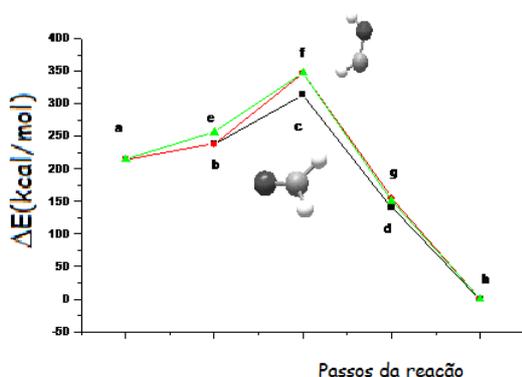


Figura 1. Etapas da reação de síntese de metanol em ZnO/Cu.

As etapas que apresentaram maior energia foram a “c” e “f”, que aparecem na Figura 1, para formila e metanoila. Praticamente não apresentam qualquer variação na carga da espécie adsorvida. Estas espécies são os primeiros intermediários propostos na literatura⁴. A protonação da espécie HCO é a mais estável, também em concordância com o mecanismo proposto na literatura⁴.

Tabela 1 – Propriedades dos estados inicial, final e intermediários da formação de metanol.

Estrutura	Gap (HOMO-LUMO) eV	PI (eV)	Q(Zn)
a	3,91	6,68	0,81
b	3,41	6,41	0,81
c	4,65	6,95	0,81
e	3,31	6,10	0,79
f	1,21	5,44	0,79

Conclusões

Resultados RHF/3-21G com pontos de carga, apresentam concordância com os intermediários propostos na literatura.

Agradecimentos

INCTMN, CNPq, FINEP, FAPDF, FINATEC, UnB

¹ N. M. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.

² T. Fujitani, J. Nakamura, Applied Catalysis A: General 191 (2000) 111.

³ S. I. Fujita, H. Ito, and N. Takezawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 66 (1993) 3094.

⁴ E. I. Solomon, P. M. Jones, and J. A. May, Chem. Rev. 93, 2623 (1993)