

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DA ALUMINA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

M. S. P. MARTINS¹, J. A. J. RODRIGUES² e G. G. CORTEZ¹

¹Escola de Engenharia de Lorena - USP – Departamento de Engenharia Química

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-LCP

E-mail para contato: cortez@dequi.eel.usp.br

RESUMO – A estrutura interna de materiais porosos apresenta grande importância no desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos. Assim, como a γ -alumina apresenta grande área de superfície, estrutura porosa e acidez superficial, ela foi o objeto de estudo deste trabalho. Neste projeto objetivou-se avaliar a atividade catalítica da γ -alumina, preparada a partir da síntese do precursor, calcinado em diferentes faixas de temperatura (450, 500 e 550 °C). Este catalisador foi caracterizado pelas técnicas de volumetria de N₂, difratometria de raio X (DRX) e pela reação de decomposição do isopropanol para avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas. Além dessas técnicas, o precursor foi caracterizado pela análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Nos resultados de volumetria de N₂ observou-se que a diferença de temperatura gerou uma variação no volume de poros e na área específica do catalisador. Através da reação de decomposição do isopropanol notou-se uma alteração na produção de propileno e de éter diisopropílico a partir da evolução da temperatura de calcinação da alumina.

1. INTRODUÇÃO

A alumina é um material estrutural importante, com a ampla aplicação técnica e de enorme importância no campo da catálise heterogênea (Knozinger e Ratnasamy, 1978). É muito usada como suporte de catalisadores devido a suas propriedades texturais favoráveis e características intrínsecas ácido-base. Particularmente, γ -alumina, que apresenta grande área de superfície, estrutura porosa e acidez superficial, é um importante suporte catalítico nas indústrias automobilística e petrolífera (Misra, 1986; Ma e Zhu, 2009; Wang *et al.*, 2009).

Dentre as aluminas, as aluminas de transição atuam como catalisador ou como suporte catalítico para outros metais em inúmeras reações catalíticas. (Gitzen, 1970; Rodrigues *et al.*, 1993). Existem vários métodos para se sintetizar uma alumina de transição. Geralmente elas são obtidas a partir da calcinação dos hidróxidos de alumínio (Legros *et al.*, 1999).

O uso da decomposição do isopropanol e outros alcoóis é uma prova que os sítios ácido-básicos

são amplamente relatados (Gervasini e Auroux, 1991; López *et al.*, 1992). É aceito que a decomposição do isopropanol sobre sítios básicos, através de uma reação de eliminação, produz acetona. Sobre sítios ácidos, o isopropanol desidrata ao propileno e éter diisopropílico (Bedia *et al.*, 2009).

Este estudo tem como objetivos principais sintetizar um hidróxido de alumínio e calciná-lo a diferentes temperaturas para ser utilizado como catalisador, caracterizar os catalisadores através das técnicas de volumetria de nitrogênio e difratometria de raios-X (DRX) e avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas do catalisador mediante a reação de decomposição do isopropanol.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos catalisadores

Sintetizou-se os hidróxidos de alumínio, boehmita (AlOOH) e baierita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), através do método de precipitação com o uso de uma solução de cloreto de alumínio, pH de 0,5, e uma solução de hidróxido de sódio, pH de 12,9. A solução de hidróxido de sódio foi adicionada em um reator batelada sob agitação mecânica de 600 rpm e aquecido a 65 °C (temperatura mantida com auxílio de um banho termostatizado). Já a solução de cloreto de alumínio foi adicionada aos poucos, em um período total de 1 h. Deixou-se a solução envelhecer e, em seguida, iniciou-se o procedimento de lavagem, obtendo-se um pH final de 9,3. Deixou-se a amostra por uma noite na estufa a 50 °C para retirar a água e, então, peneirou-se a massa seca. Esse material foi calcinado à taxa de 1 °C/min até 130 °C num patamar de 1 h e depois à taxa de 1 °C/min até as temperaturas finais de 450, 500 e 550 °C em um patamar de 5 h. Com esse procedimento, obteve-se os catalisadores identificados por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x}$, onde x representa a temperatura de calcinação.

2.2 Caracterização físico-química

As medidas de área específica, volume de poros (método BET) e distribuição de volume de poros (método BJH) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C. Utilizou-se o equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob vácuo e aquecimento a 200 °C, por 2 h.

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas empregando-se o método do pó. Utilizou-se o equipamento da marca Panalytical, modelo Empyrean. Utilizou-se a radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), com potência de 30 kV, uma corrente de 20 mA, uma velocidade angular do goniômetro de 0,02 °/s. Obteve-se os difratogramas de raios X com 2θ variando de 10 a 90°. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa graph analyzer criado pelo INPE de Cachoeira Paulista.

Para os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada a termobalança da marca TA Instruments, modelo SDT Q600. O ensaio foi conduzido em atmosfera inerte (mistura de argônio com 1% de hélio em volume) com vazão de 80 mL/min e foi realizado à razão de aquecimento de 5 °C/min até 700 °C.

As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. Para a análise, utilizou-se 100 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de vidro borosilicato com fluxo contínuo do reagente. O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%) e injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba (Thermo Separation Products, modelo P100) à vazão de $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e diluído em hélio à vazão de $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo da marca Varian, modelo 3380, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), e conectado em linha com o sistema reacional através de uma válvula de injeção automática. Para separação e análise dos efluentes do reator foi utilizada uma coluna de aço inox empacotada com fase estacionária Poropak-Q (4,5 m). A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 120 a 300 °C, e um tempo de residência (W/F_{A0}) igual a 6,3 g.h/mol. A taxa específica de formação dos produtos (TEP) foi calculada a partir das equações abaixo:

$$TEP = \frac{S_P \times TRE}{S_{BET}} \quad (1)$$

$$TRE = \frac{X_A \times F_{A0}}{W \times S_{BET}} \quad (2)$$

$$X_A (\%) = \left(\frac{n_R}{n_{R0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$S_P (\%) = \left(\frac{n_R}{n_{R0}} \right) \times \left(\frac{N_{CP}}{N_{CR}} \right) \times 100, \quad (4)$$

onde TRE é a taxa de reação específica, X_A é a conversão de isopropanol, S_P a seletividade dos produtos, n_R é o número de mols do isopropanol consumido, n_{R0} é o número de mols de isopropanol na alimentação e N_{CP} e N_{CR} são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no isopropanol, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As áreas específicas (S_{BET}), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x}$ são apresentados na Tabela 1. O aumento na temperatura de calcinação da alumina gerou uma diminuição na área específica dos catalisadores. Em contrapartida, com a elevação dessa temperatura, houve um pequeno aumento no volume total de poros e o diâmetro médio dos poros permaneceu praticamente constante.

Tabela 1. Valores de área específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
Al ₂ O ₃ -450 °C	340,0	0,32	38,0
Al ₂ O ₃ -500 °C	312,0	0,34	38,1
Al ₂ O ₃ -550 °C	285,0	0,35	38,2

A Figura 1 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C. Para todas as amostras foram observadas isotermas do tipo IV, onde o ramo inferior mostra a quantidade de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade do gás dessorvido no processo inverso. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Esses diferentes ramos caracterizam histerese entre os processos de adsorção e dessorção. O fenômeno da histerese é mais pronunciado quanto maior for a dispersão do tamanho dos poros (Teixeira *et al.*, 2001).

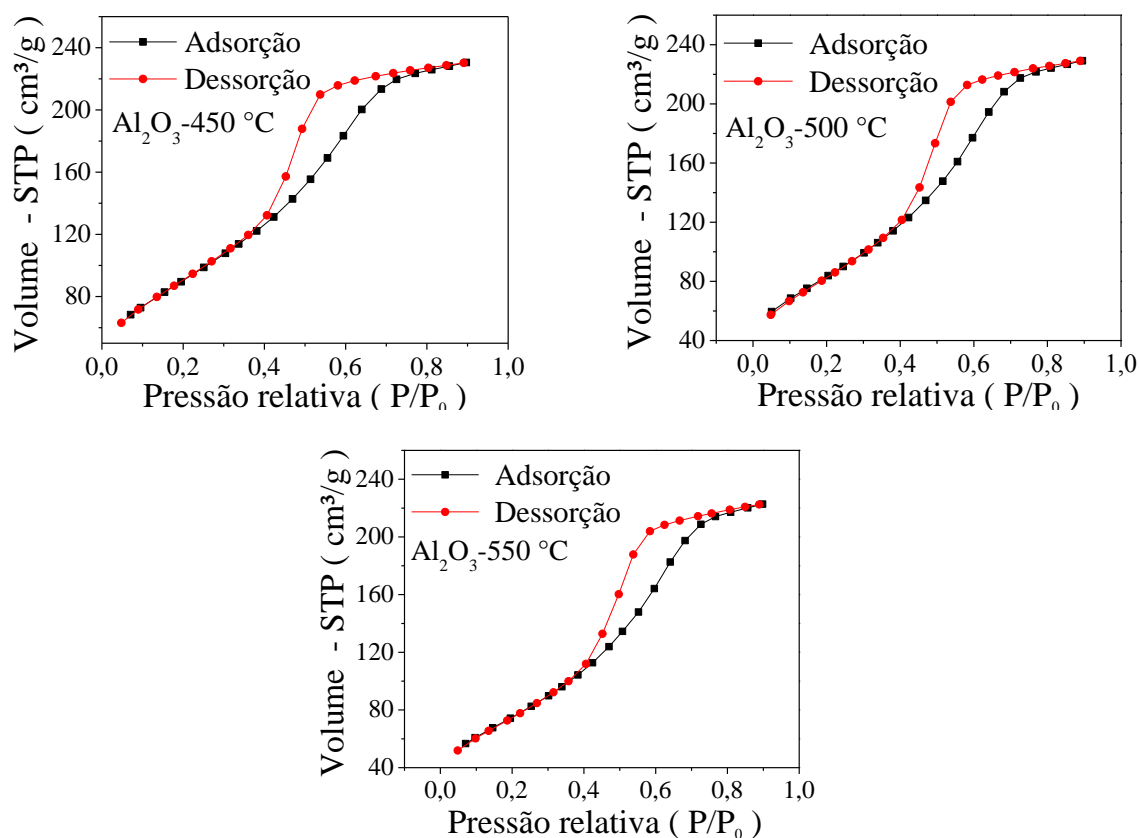


Figura 1- Isotermas de adsorção-dessorção dos suportes Al₂O₃-x

A Figura 2 mostra a distribuição do diâmetro de poros e do volume de poros. Os três catalisadores Al_2O_3 -x apresentaram um comportamento monomodal, com distribuição de poros na faixa de 30 a 70 Å, isto é, em sua maioria poros mais estreitos, com alto volume. Isto justifica suas altas áreas superficiais.

Ou seja, na distribuição do diâmetro de poros das amostras pelo modelo BJH, verificou-se a moda localizada na faixa de diâmetros entre 30 e 70 Å para microporos (< 2 nm) e acima de 70 Å para mesoporos (2-50 nm). O aumento inicial do volume de poros de nitrogênio a baixas pressões relativas é devido à presença de microporos nos catalisadores.

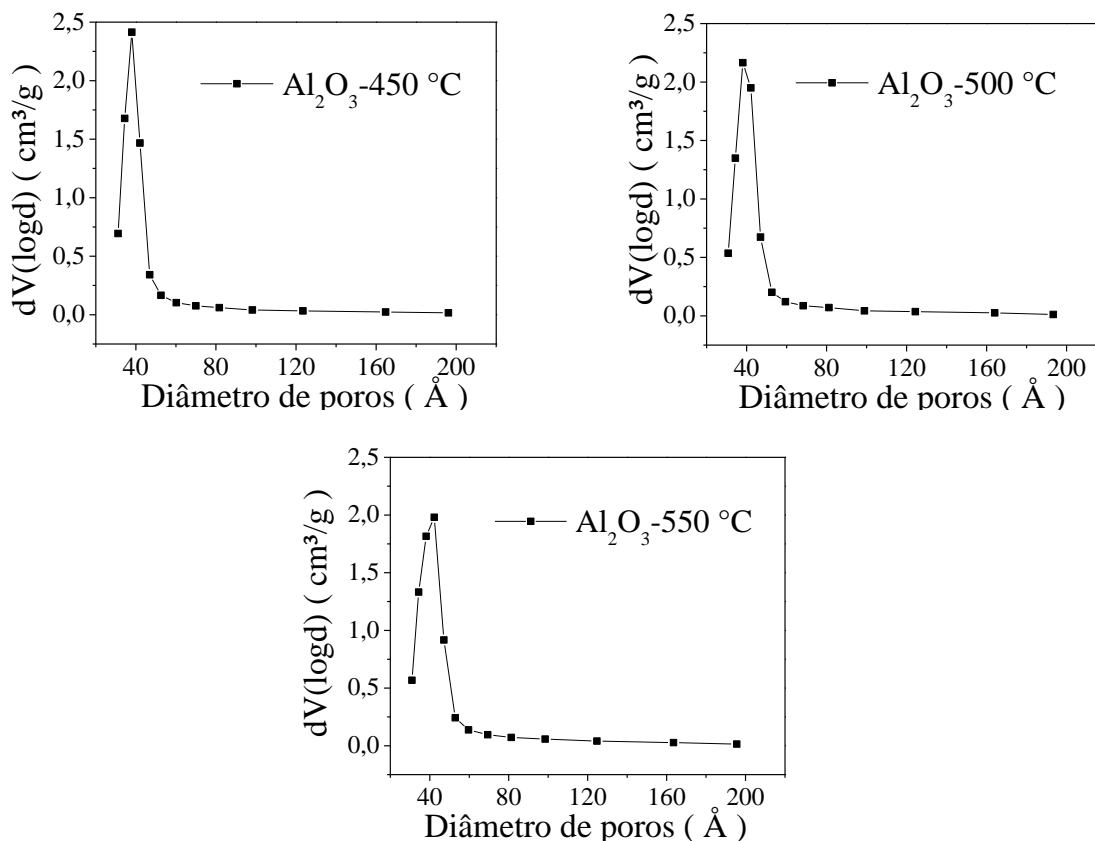


Figura 2 - Volume de poros versus diâmetro de poros para a série Al_2O_3 -x.

Os picos de difração de raios X (DRX) são apresentados na Figura 3. O precursor seco, preparado a partir do método da precipitação, apresentou as fases boehmita (JCPDS, N° 832384 – $\text{AlO}(\text{OH})$) com estrutura ortorrômbica ($2\theta = 14,492; 28,21; 38,36; 48,94; 49,30; 55,26; 64,14; 64,98$ e 72) e baierita (JCPDS, N° 741119 – $\text{Al}(\text{OH})_3$) com estrutura monoclinica ($2\theta = 18,81; 20,29; 27,87; 40,65; 53,21; 57,74; 59,35; 63,82; 64,41$ e $70,76$). Assim, como já era esperado, o DRX das amostras calcinadas a 450, 500 e 550 °C comprovou a existência das aluminas de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

A Figura 4 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC). A TGA permitiu avaliar a variação de massa do precursor seco em função da temperatura sob uma atmosfera inerte. Com isso observou-se a perda de cerca de 30% de massa do precursor seco. Esta diminuição na porcentagem de massa do precursor está relacionada com a evaporação da água, ou seja, a perda de massa refere-se à perda de água. O resultado do DSC é uma curva do fluxo de calor em função da temperatura. A partir desta curva observou-se a presença de três reações endotérmicas, nas temperaturas aproximadas de 100, 280 e 400 °C. Analisando a temperatura de ebulição da água e as temperaturas de transição das aluminas, concluiu-se que estas reações correspondem, respectivamente, à reação de ebulição da água, à transição da baierita para η - Al_2O_3 e a transição da boehmita para η - Al_2O_3 .

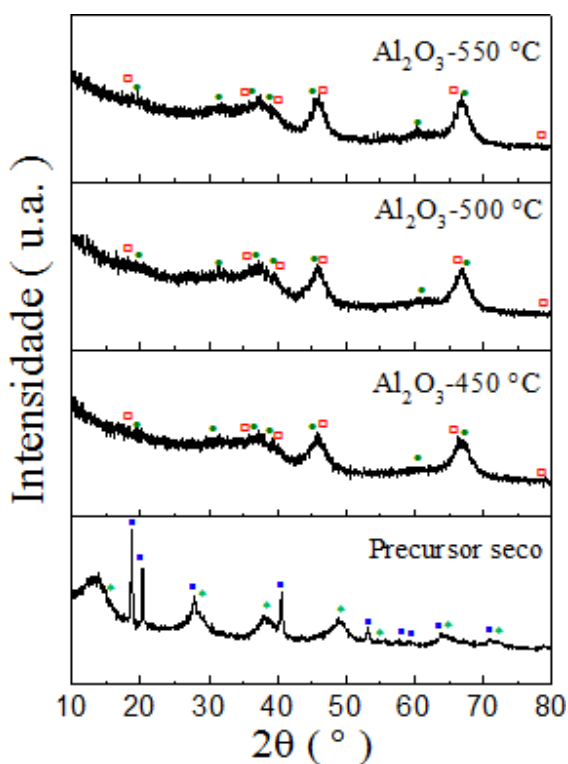


Figura 3 - DRX do precursor seco e das amostras calcinadas. Picos referentes às fases (●) γ - Al_2O_3 , (□) η - Al_2O_3 , (♦) boehmita e (■) baierita

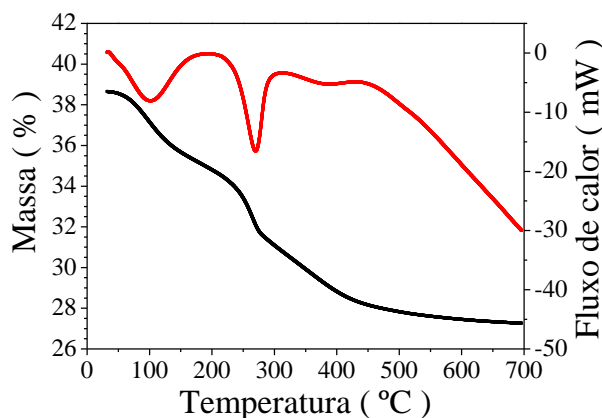


Figura 4 – Resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os resultados da taxa de reação específica (TRE) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP), obtidos na reação de decomposição do isopropanol, na temperatura de 250 °C, são mostrados na Tabela 2. O aumento na temperatura de calcinação causou uma diminuição na taxa de reação específica. Além disso, causou também uma diminuição na produção de propeno e de éter diisopropílico. Sabe-se que a decomposição do isopropanol ocorre através de duas reações paralelas: a desidratação conduzida pelos sítios ácidos, formando propileno e éter diisopropílico e a desidrogenação para formação de acetona sobre sítios básicos ou redox (Heese *et al.*, 1999; Chang,

1999; Swierkosz, 1987). Assim, de uma maneira geral, os catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x}$ apresentaram predominantemente sítios ácidos, evidenciado pela formação de propeno e éter diisopropílico como produto. A partir da reação de decomposição do isopropanol não é possível estabelecer a natureza dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Tabela 2 - Resultados da taxa de reação específica (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores a 250 °C.

Catalisadores	TER ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) / 250 °C	
		Propeno	Éter diisopropílico
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-450 °C}$	13,1	11,5	1,40
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-500 °C}$	12,1	10,6	1,30
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-550 °C}$	6,8	5,5	1,20

4. CONCLUSÕES

As propriedades texturais dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x}$ foram modificadas pelo aumento da temperatura de calcinação. Assim, em cada temperatura de calcinação, os catalisadores estudados apresentaram características diferentes de área específica, de volume de poros e de diâmetro de poros. A síntese do precursor revelou, no DRX, um material composto por boehmita e baierita. Todos os catalisadores calcinados apresentaram em DRX aluminas de transição tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. No resultado da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC), observou-se uma grande perda de massa e a presença de três reações endotérmicas, devido à eliminação da água da estrutura do óxido de alumínio. A partir da reação de decomposição do isopropanol, conclui-se que os catalisadores apresentaram basicamente sítios ácidos, evidenciado pela formação de propeno e éter diisopropílico. Além disso, verificou-se que o aumento na temperatura de calcinação diminuiu a atividade catalítica pela diminuição de sítios ácidos superficiais.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e à FAPESP (2013/23400-4).

6. REFERÊNCIAS

- BEDIA, J.; ROSAS J.M.; MÁRQUEZ, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T., Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon*, v. 47, p. 286-294, 2009
- CHANG, T. Controversy over MTBE in gasoline rages on. *Oil Gas J.*, v. 97, p. 34-36, 1999.
- GERVASINI, A.; AUROX, A., Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. *J. Catal.*, v. 131, p. 190-198, 1991.

- GITZEN, W. H., Alumina as a Ceramic Material. *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 121-199, 1970.
- HEESE, F. P.; DRY, M.; MOLLER, K. P. Single stage synthesis of diisopropyl ether – An alternative octane enhancer for lead-free petrol. *Catal. Today*, v. 49, p. 327-335, 1999.
- KNOZINGER, H.; RATNASAMY, P., Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.17, p. 31-70, 1978.
- LEGROS, C.; CARRY, C.; BOWEN, P.; HOFMANN, H., Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 1967-1978, 1999.
- LÓPEZ, T.; ASOMOZA, M.; GÓMEZ, R., Catalytic properties of silico-aluminates prepared by the sol-gel method: isopropanol dehydration. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 147–148, p. 769-772, 1992.
- MA, M.G.; ZHU, J.F., A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies, *Mater. Lett.*, v. 63, p. 881–883, 2009.
- MISRA, C., Industrial Alumina Chemicals, ACS Monograph 184. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986.
- RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A., A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. *Quim. Nova*, v.16, p. 10-14, 1993.
- SCHWARZ, J. A; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. *Chem. Rev.*, v. 95, p. 477-510, 1995.
- SWIERKOSZ, B. G. Acidic properties of mixed transition metal oxides. *Mater. Chem. Phys.*, v. 17, p. 121-144, 1987.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, v. 24(6), p. 808-818, 2001.
- WANG, Y.; WANG, J.; SHEN, M.; WANG, W., Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminum. *J. Alloys Compd.*, v.467, p.405–412, 2009.