

# INFLUÊNCIA DO CROMO E NIÓBIO NO CATALISADOR NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

M. C. de ALMEIDA MONTEIRO<sup>1</sup>, J. A. J. RODRIGUES<sup>2</sup>, G. G. CORTEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise I – EEL-USP, Lorena-SP,

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LCP

E-mail para contato: maria@alunos.eel.usp.br

**RESUMO** - A fase de transição da alumina mais utilizada em catálise é a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido principalmente a sua elevada área superficial. Por meio da reação de decomposição do isopropanol, observou-se que a adição de cromo aos suportes alumina-nióbio diminuiu a taxa de reação e a produção de propeno devido à diminuição de sítios ácidos sobre o suporte.

## 1. INTRODUÇÃO

Aluminas de transição são amplamente utilizadas como catalisadores e suportes em processos relacionados à indústria petroquímica e ao refino do petróleo, por possuírem características favoráveis aliadas a suas propriedades ácido-base (Gajardo *et al.*, 1980). O nióbio apresenta grande potencial na aplicação em catálise heterogênea, apesar de seus óxidos apresentarem baixa atividade catalítica. (Smiths *et al.*, 1991). Em catalisadores de cromo suportado, resultados de técnicas de caracterização revelaram que o cromo suportado possui espécies superficiais bidimensionais abaixo da monocamada que são os sítios ativos em muitas reações de desidrogenação oxidativa de alcanos (Al-Zahrani *et al.*, 2003).

Neste projeto, foram produzidos suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes concentrações do óxido de nióbio, e em seguida esses suportes foram impregnados com óxido de cromo. As amostras foram caracterizadas e, as propriedades ácidas e/ou básicas de suportes e catalisadores foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol.

## 2. METODOLOGIA

Sintetizou-se uma pseudoboehmita pelo preparo de uma solução aquosa de aluminato de sódio e solução de sulfato de alumínio. Adicionou-se o agente precipitante NaAlO<sub>2</sub> à solução de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, com temperatura em 60°C. Em seguida realizou-se a lavagem do precursor, e depois a amostra foi seca em estufa a 50°C e calcinada até 500°C. A alumina foi impregnada com solução aquosa de NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> aquecida a 70°C, de modo que a porcentagem de óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fosse 5, 10 e 15% (p/p). Adicionou-se a alumina ao balão do rotoevaporador e o solvente foi evaporado sob vácuo. O pó residual foi seco a 110°C em estufa, e calcinado a 600°C em mufla, obtendo-se assim os suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O e a impregnação foi realizada pelo mesmo método descrito acima. O pó residual foi seco a 110°C em estufa, e depois calcinado a 450°C, obtendo-se assim os catalisadores identificados por 4Cr/NbAl.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A área superficial ( $S_{BET}$ ), o volume de poros ( $V_p$ ) e o diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) das amostras são apresentados na Tabela 1. Observou-se que a área específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros do suporte diminuíram com a impregnação de cromo sobre os suportes contendo 5 e 10% (p/p) de  $Nb_2O_5$ ; para o suporte com 15% (p/p) de nióbio, a adição de cromo provocou um aumento da área específica. Uma comparação entre os três suportes permite concluir que os três parâmetros analisados são menores quanto maior a quantidade de nióbio na alumina.

Tabela 1 - Valores de área específica, volume de poros e diâmetro de poros do suporte e catalisadores.

Suportes/ catalisadores	$Nb_2O_5$ (% p/p)	$Cr_2O_3$ (% p/p)	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (Å)
5Nb/Al	5	0	300	0,59	99
4Cr/5NbAl	5	23,2	277	0,40	47
10Nb/Al	10	0	307	0,59	82
4Cr/10NbAl	10	23,7	278	0,37	34
15Nb/Al	15	0	237	0,43	70
4Cr/15NbAl	15	19,3	253	0,39	39

As Figuras 1 e 2 apresentam as isotermas adsorção-dessorção de  $N_2$  e distribuição de volume de poros, respectivamente, dos suportes e catalisadores. Pela Figura 1, percebe-se que tanto o suporte como os catalisadores se enquadram na isoterma 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. As isotermas do tipo IV apresentam histereses e são características de materiais mesoporosos com forte afinidade e interação adsorvente-adsorvato (Donohue e Aranovich, 1999). O fenômeno da histerese é mais evidente quanto maior for a dispersão do tamanho dos poros (Teixeira *et al.*, 2001).

A Figura 2 permite observar que os suportes contendo 5 e 10% (p/p) de  $Nb_2O_5$  apresentam maior quantidade de poros na faixa de 60 a 160 Å e o suporte com 15% (p/p) de nióbio apresenta maior quantidade de poros na faixa de 60 a 100 Å, ou seja, a adição de nióbio aumentou a distribuição de poros de menor diâmetro, indicando que o óxido  $Nb_2O_5$  se deposita nos poros de maior diâmetro, conforme ele é adicionado. Os catalisadores impregnados com  $Cr_2O_3$  apresentam em sua maioria poros de 20 a 60 Å e de 80 a 160 Å, o que pode ser observado pela diminuição do diâmetro médio de poros, em relação ao suporte, constatada pela análise utilizando o método BET.

Figura 1 - Isotermas de  $N_2$  dos suportes e catalisadores.

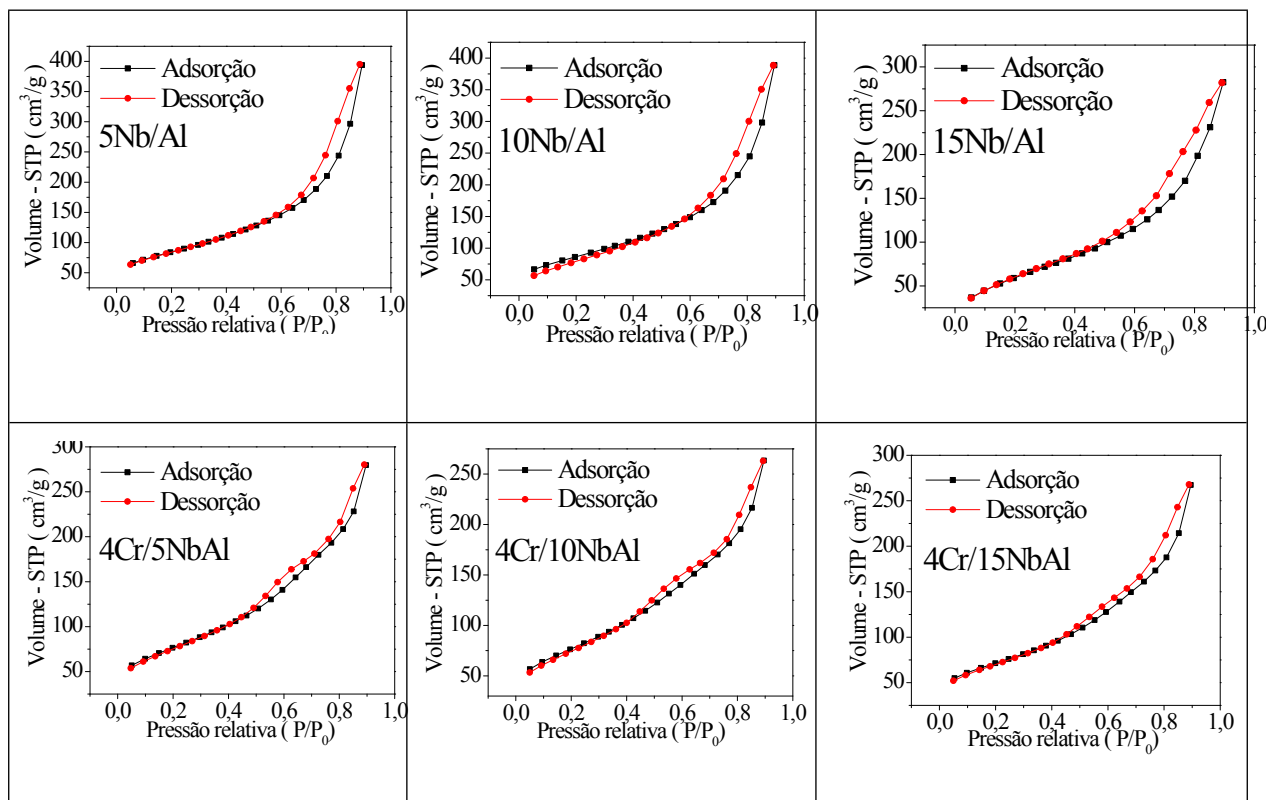


Figura 2 - Distribuição de volume de poros por diâmetro dos suportes e catalisadores.

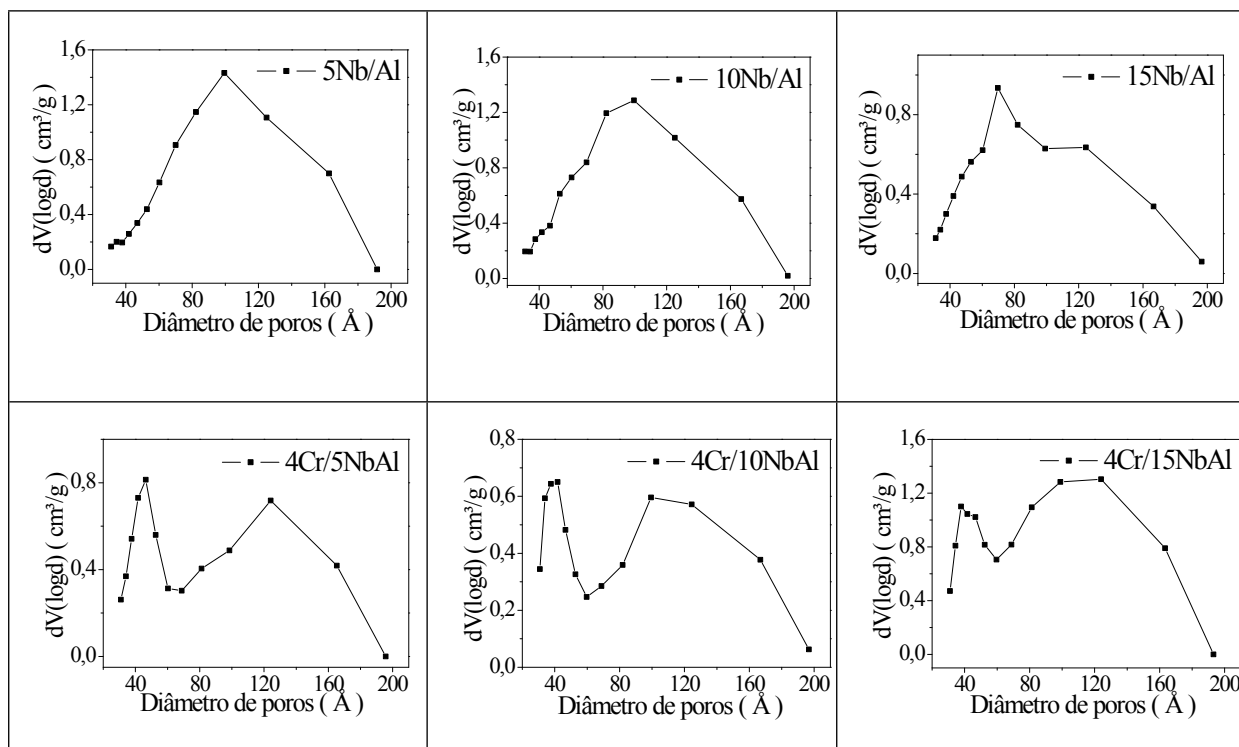
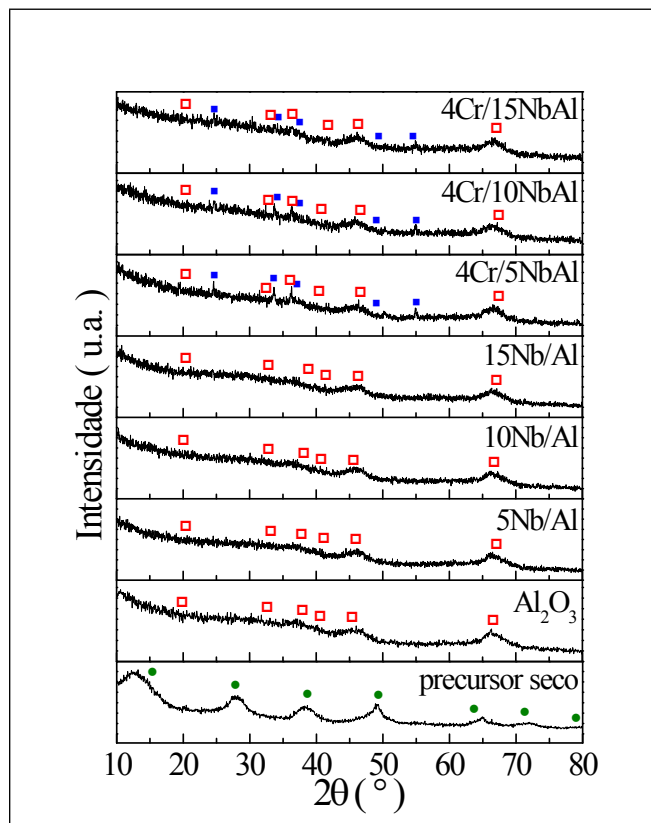


Figura 3 - Difratoograma de raios X do precursor, da  $\gamma$ -alumina, dos suportes e catalisadores. Picos referentes às fases (●) boehmita, (□)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e (■)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



Os resultados do difratograma de raios X mostraram que o precursor é constituído por boehmita, e, portanto, os suportes e os catalisadores são constituídos por  $\gamma$ -alumina. Observou-se que a presença de 5, 10 e 15% (p/p) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na alumina não altera seu perfil de DRX, provavelmente devido à formação de estruturas amorfas ou à baixa quantidade de nióbio adicionada. A adição de cromo aos três suportes ocasionou o aparecimento de picos mais intensos em  $2\theta$  iguais a  $33,56^\circ$  e  $36,19^\circ$  e um terceiro pico em  $2\theta$  igual a  $54,65^\circ$  (Ma *et al.*, 2011), referentes ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Os perfis de redução  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mássico, dos suportes e catalisadores são mostrados na Figura 4. O perfil de RTP do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mássico mostra um pico de redução a  $421^\circ\text{C}$ , indicando que algumas espécies Cr no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro possam ter sido oxidadas quando a amostra foi exposta ao ar. No caso de catalisadores  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os perfis de redução apresentam um pico entre  $250$  e  $450^\circ\text{C}$ , que são atribuídos à redução das espécies  $\text{Cr}^{6+}$  à estrutura  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , onde o cromo possui um estado de oxidação menor ( $\text{Cr}^{3+}$ ) (Ma *et al.*, 2011), e outro a aproximadamente  $490^\circ\text{C}$ , devido à redução parcial de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{2+}$ , indicando que essas amostras possuem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  microcristalino ou amorfo capaz de suportar espécies  $\text{Cr}^{6+}$  redutíveis a  $\text{Cr}^{2+}$  (Kanervo, Krause, 2002). Pela Figura 4, percebe-se que não houve pico de redução de nióbio em nenhuma das amostras devido à baixa concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na alumina. A redução à temperatura programada dos suportes impregnados com cromo mostrou picos de redução em  $373$  e  $378^\circ\text{C}$ , devido à redução do  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ .

Figura 4 - Perfis de RTP do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mássico, dos suportes e catalisadores.

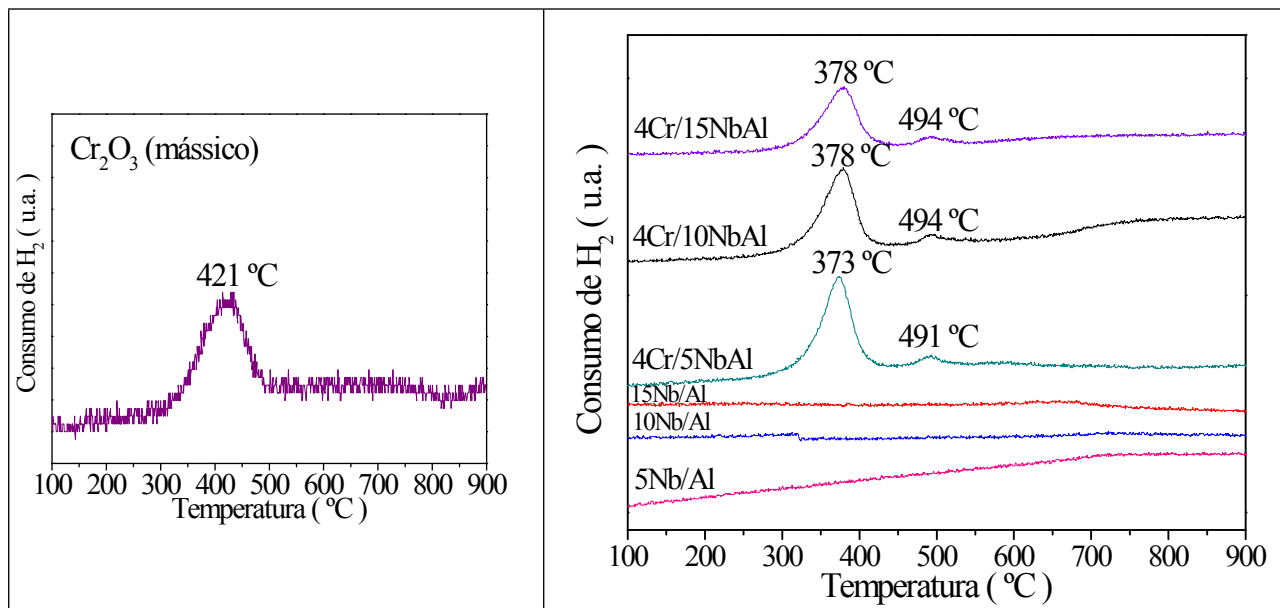


Tabela 2 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos suportes e catalisadores a 270 °C.

Suporte/catalisadores	TER ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )	TEP ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ) / 270 °C	
		Propeno	Éter diisopropílico
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,8	13,2	0,4
5Nb/Al	23,9	23,9	0,1
10Nb/Al	24,0	24,0	0,2
15Nb/Al	25,1	24,6	0,5
4Cr/5NbAl	6,7	6,0	0,4
4Cr/10NbAl	9,9	9,9	0
4Cr/15NbAl	15,1	15,1	0,1

Os resultados da atividade catalítica obtidos na reação de decomposição do isopropanol, na temperatura de 270° para uma conversão de 15 % de isopropanol, são mostrados na Tabela 2. A impregnação da  $\gamma$ -alumina com nióbio aumentou a taxa de reação e a produção de propeno, porém diminuiu a produção de éter diisopropílico. Isso ocorre porque o óxido de nióbio apresenta sítios ácidos fortes, o que explica o aumento da formação de propeno à medida que aumenta a quantidade de nióbio presente na alumina. A impregnação de cromo sobre os suportes diminuiu a taxa de reação e a formação de propeno, embora essas duas taxas sejam maiores quanto maior for a porcentagem de nióbio no catalisador contendo cromo. Considerando 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 (Swierkosz *et al.*, 1987), a diminuição da atividade catalítica após a impregnação com cromo indica que houve um bloqueio sobre os sítios ácidos mais fortes dos suportes.

## 4. CONCLUSÕES

O DRX do precursor revelou um material composto por boehmita. Os suportes apresentaram em seu DRX apenas a alumina de transição  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , porém a adição de cromo aos suportes provocou o aparecimento de picos referentes ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . As propriedades texturais da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram modificadas pela adição de nióbio e cromo, devido ao bloqueio dos micro e mesoporos. Nos resultados de RTP, os catalisadores apresentaram picos referentes apenas ao óxido de cromo. A partir da reação de decomposição do isopropanol, observa-se que a taxa de reação e a formação de propeno e éter são diretamente proporcionais à porcentagem de óxido de nióbio na alumina. Além disso, a produção de propeno e éter diisopropílico confirma a presença basicamente de sítios ácidos nos catalisadores.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao LCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e à FAPESP (2014/13765-8).

## 6. REFERÊNCIAS

- AL-ZAHRANI, S. M.; JIBRIL, B. Y.; ALBASAEED, A. E., Selection of optimum chromium oxide-based catalysts for propane oxidehydrogenation. *Catal. Today*, v. 81, p. 507-516, 2003.
- DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L., A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. *Fluid Phase Equilib.*, v. 158-160, p. 557-563, 1999.
- GAJARDO, P.; GRANGE, P.; DELMON, B., Structure of oxide  $\text{CoMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS study. *J. Catal.*, v. 63, p. 201-216, 1980.
- KANERVO, J. M.; KRAUSE, A. O., Characterization of Supported Chromium Oxide Catalysts by Kinetic Analysis of  $\text{H}_2$ -TPR Data. *J. Catal.*, v. 207, p. 57-65, 2002.
- SMITS, R. H. H.; SESHAN, K.; ROSS, J. R. H., The selective oxidative dehydrogenation of propane over niobium pentoxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, v. 8, p. 558-559, 1991.
- 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. *Quím. Nova*, v. 24(6), p. 808-818, 2001.
- MA, R.; HU, P.; JIN, L.; WANG, Y.; LU, J.; LUO, M., Characterization of  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for dichloromethane oxidation. *Catal. Today*, v. 175, p. 598-602, 2011.