

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JOÃO PEDRO BUENO DE OLIVEIRA**

**CATALISADORES Cr/ZrO<sub>2</sub> PROMOVIDOS COM  
METAIS ALCALINOS OU ALCALINOS TERROSOS  
PARA A DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO  
PROPANO COM CO<sub>2</sub>**

**SÃO CARLOS-SP  
2021**

JOÃO PEDRO BUENO DE OLIVEIRA

CATALISADORES Cr/ZrO<sub>2</sub> PROMOVIDOS COM METAIS ALCALINOS OU  
ALCALINOS TERROSOS PARA A DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO  
COM CO<sub>2</sub>

Dissertação apresentado ao curso  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de São  
Carlos como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química, área de concentração  
de Pesquisa e Desenvolvimento em  
Processos Químicos

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Adriana Paula  
Ferreira Palhares

São Carlos-SP  
2021



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Pedro Bueno de Oliveira, realizada em 27/04/2021.

#### Comissão Julgadora:

  
Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares (UFSCar)

  
Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

  
Profa. Dra. Jesuíra Cássia Santiago de Araújo (UFES)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida.

Agradeço a minha mãe Benedita, pelo imensurável apoio durante todos esses anos.

Agradeço a professora Adriana, por aceitar me orientar e seu empenho em me ajudar nos mais diversos problemas.

Agradeço aos amigos e colegas de laboratório, principalmente Ananda, Thiago, Janaína e Juliana pelos ensinamentos e pelas contribuições ao meu trabalho.

Agradeço ao professor João Batista, que por diversas vezes me auxiliou durante o período da pandemia.

Agradeço ao professor José Maria Correa Bueno, pelo empréstimo da linha reação.

Agradeço ao professor Dilson Cardoso, pelo empréstimo das autoclaves.

Agradeço ao departamento de engenharia química, pela estrutura e funcionários.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios pelos ensinamentos e capacitações para operação dos equipamentos.

Agradeço à Capes, à Fapesp pelo investimento financeiro na pesquisa.

Por fim, um grande obrigado e profundo agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a efetivação desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

## RESUMO

Propeno é utilizado como matéria-prima de resinas termoplásticas, adesivos e derivados acrílicos, sendo obtido principalmente pelo craqueamento a vapor da nafta e do gás natural. Todavia, a reação de desidrogenação oxidativa do propano utilizando gás carbônico como oxidante moderado (DOP-CO<sub>2</sub>), vem sendo estudada como proposta ambientalmente mais interessante. Catalisadores à base de cromo e zircônia são bastante aplicados na DOP, entretanto, apresentam grandes limitações devido à necessidade de regeneração catalítica decorrente da formação de coque na superfície. A adição de metais alcalinos (MA) ou metais alcalinos terrosos (MAT) em catalisadores de cromo mostra-se promissora para a DOP, aumentando a conversão, a seletividade e a estabilidade, além de diminuir a quantidade de coque na superfície catalítica, em razão das modificações das características ácido/básicas das superfícies dos catalisadores. De modo geral, esse trabalho busca avaliar o efeito da adição de MA ou MAT nas propriedades catalíticas dos catalisadores de Cr suportados em Zr monoclinicas aplicados à DOP-CO<sub>2</sub>, avançando na compreensão do papel do CO<sub>2</sub> como agente oxidante moderado na reação. Assim, foram sintetizados dois suportes de zircônias monoclinicas através dos métodos hidrotérmico (Zr H) e precipitação (Zr P), as quais apresentam cristalinidades semelhantes e baixas áreas específicas, porém com estruturas de poros distintas entre si. A adição de cromo aos suportes não alterou a fase cristalina, mas reduziu sua área específica e volume de poros; para Zr H houve a formação de óxidos de Cr<sup>+6</sup> de mais fácil redução, enquanto na Zr P formaram-se principalmente óxidos de Cr<sup>+6</sup> e Cr<sup>+5</sup> de mais difícil redução. A promoção dos catalisadores Cr/Zr com MA ou MAT não alterou a cristalinidade dos mesmos e aumentou a quantidade de espécies de Cr<sup>+6</sup>, porém redutíveis em temperaturas mais altas. Além disso, os catalisadores Cr/Zr promovidos por MA ou MAT apresentam distintas populações de sítios básicos de acordo com a quantidade e o tipo de metal adicionado. A adição de MA aos catalisadores Cr/Zr foi capaz de suprimir a formação de subprodutos e de coque, especialmente com a adição de sódio, conferindo razoável estabilidade aos catalisadores promovidos por 300 minutos. Embora tal efeito tenha sido mais evidente sobre o catalisador suportado na zircônia H (0,5% Na-Cr/H), o melhor desempenho catalítico foi obtido para 0,5% Na-Cr/P em relação ao 10Cr/P, que também revelou destacável conversão de CO<sub>2</sub>, indicando favorecimento da DOP-CO<sub>2</sub> de 600 °C a 700°C. Porém, o favorecimento da rota da DOP-CO<sub>2</sub> foi mais evidente pela adição de MAT aos catalisadores Cr/Zr, principalmente 0,5% Ca-Cr/P, apesar de não se observar o mesmo efeito de supressão da formação de subprodutos e de coque.

**Palavras-chave:** Cromo. Zircônia. Metais alcalinos. Metais alcalinos terrosos. Desidrogenação oxidativa. CO<sub>2</sub>

## ABSTRACT

Propene is used as a raw material for thermoplastic resins, adhesives and acrylic derivatives, being obtained mainly by steam cracking naphtha and natural gas. However, the oxidative dehydrogenation of propane reaction using carbon dioxide as a moderate oxidant (ODP-CO<sub>2</sub>), has been studied as an environmentally more interesting proposal. Chromium and zirconia-based catalysts are widely applied in ODP, however, they have major limitations due to the need for catalytic regeneration resulting from the formation of coke on the surface. The addition of alkali metals (AM) or alkaline earth metals (AEM) in chromium catalysts shows promise for ODP, increasing conversion, selectivity and stability, in addition to decreasing the amount of coke on the catalytic surface, due to changes in the acid/basic characteristics of the catalyst surfaces. In general, this paper seeks to evaluate the effect of the addition of AM or AEM on the catalytic properties of monoclinic Zr-supported Cr catalysts applied to ODP-CO<sub>2</sub>, advancing the understanding of the role of CO<sub>2</sub> as a moderate oxidizing agent in the reaction. Thus, two monoclinic zirconia supports were synthesized using hydrothermal (ZrH) and precipitation (ZrP) methods, which have similar crystallinities and low specific areas, but with different pore structures. The addition of chromium to the supports did not change the crystalline phase, but reduced its specific area and pore volume; for ZrH there was the formation of Cr<sup>+6</sup> oxides of easier reduction, while in ZrP, mainly Cr<sup>+6</sup> and Cr<sup>+5</sup> oxides of more difficult reduction were formed. The promotion of Cr/Zr catalysts with AM or AEM did not change their crystallinity and increased the amount of Cr<sup>+6</sup> species, however reducible at higher temperatures. Furthermore, the Cr/Zr catalysts promoted by AM or AEM have different populations of basic sites according to the amount and type of metal added. The addition of AM to Cr/Zr catalysts was able to suppress the formation of by-products and coke, especially with the addition of sodium, providing reasonable stability to the catalysts promoted for 300 minutes. Although this effect was more evident on the catalyst supported on zirconia H (0.5% Na-Cr/H), the best catalytic performance was obtained for 0.5% Na-Cr/P compared to 10Cr/P, which also revealed outstanding CO<sub>2</sub> conversion, indicating favoring of DOP-CO<sub>2</sub> from 600°C to 700°C. However, the favoring of the DOP-CO<sub>2</sub> route was more evident by the addition of AEM to Cr/Zr catalysts, mainly 0.5% Ca-Cr/P, although the same effect of suppression of the formation of by-products and of coke.

**Keywords:** Chrome. Zirconia. Alkali metals. Alkaline earth metals. Oxidative dehydrogenation. CO<sub>2</sub>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Cadeia Petroquímica.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2 – Demanda mundial do Propeno em 2015.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3 – Custo de produção do propeno.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 4 – Produção Mundial de Propeno em 2006.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5 – Capacidade Instalada de Produção Propeno Latino-Americana (2006).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 6 – Rotas de produção de propeno em 2015.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 7 – Principais reações envolvidas no craqueamento de hidrocarbonetos.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 8 – Padrões típicos de craqueamento por matéria-prima.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 9 – Diagrama do processo FCC.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 10 – Potencial demanda e oferta de propeno no Brasil.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 11 – Patentes de tecnologia de produção do propeno entre 1984 - 2011.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 12 – Processo DTP.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 13 – Processo PDH.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 14 – Mecanismo de Mars-van-Krevelen na ausência de oxidante.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 15 – Mecanismo de Mars-van-Krevelen com CO<sub>2</sub> como oxidante.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 16 – Via de desidrogenação oxidativa de alcanos para alcenos.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 17 – Efeito de Metais Alcalinos no catalisador TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 18 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> para catalisadores ZCr10Kx.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 19 Testes dos catalisadores ZrCr10 na desidrogenação do propano.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 20 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> para catalisadores ACrKx.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 21 – Valor máximo da conversão de propano pela proporção Cr(VI)/Cr(III).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 22 – Testes dos catalisadores ACr na desidrogenação do propano.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 23 – Estabilidade da reação DOP no catalisar Cr/SiO<sub>2</sub> a 923K.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 24 – A) Efeito da carga de K<sub>2</sub>O na atividade do catalisador CrK/SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> B) Performance catalítica a 625°C dos catalisadores Cr/SiO<sub>2</sub>, Cr/SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> e CrK/SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 25 – Perfil de TPR catalisadores de Cr.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26 – Teor das espécies de Cr em função da carga de Ca.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 27 – Perfis TPR dos catalisadores não promovidos e promovidos com Ca.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 28 – Efeito da carga de Ca na atividade geral e na taxa de formação de produtos de oxidação.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 29 – Esquema de produção da Zr precipitada.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 30 – Esquema de produção da Zr hidrotérmica.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 31 – Esquema da síntese dos catalisadores monometálicos de Cr suportados nas zircônias monoclinicas.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 32 – Esquema da síntese dos catalisadores monometálicos de Cr suportados nas zircônias monoclinicas promovidos por MA ou MAT.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 33 – Processo de adsorção e dessorção de um gás sobre a superfície catalítica.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 34 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 35 – Isoterma do tipo III (A). Isoterma do tipo V (B).....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 36 – Tipos de histereses.....</i>	<i>55</i>

<i>Figura 37 – DRX das amostras de zircônias sintetizadas e calcinadas</i> .....	60
<i>Figura 38 – Isotermas das zircônias monoclinicas</i> .....	61
<i>Figura 39 – Perfis de TPR-H<sub>2</sub> dos zircônias monoclinicos</i> .....	62
<i>Figura 40 – Perfis de TPD-CO<sub>2</sub> das zircônias monoclinicas</i> .....	63
<i>Figura 41 – Atividade a diferentes temperaturas da zircônia monoclinica precipitada (Zr P) na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	65
<i>Figura 42 – Atividade a diferentes temperaturas da zircônia monoclinica hidrotérmica (Zr H) na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	65
<i>Figura 43 – Zircônias antes e depois do teste de atividade</i> .....	67
<i>Figura 44 – A) DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P; B) Faixa estreita dos DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P</i> .....	68
<i>Figura 45 – A) DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H; B) Faixa estreita dos DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H</i> .....	68
<i>Figura 46 – Isotermas das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas</i> .....	69
<i>Figura 47 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P</i> .....	70
<i>Figura 48 – Perfil TPD-CO<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P</i> .....	72
<i>Figura 49 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 10Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	73
<i>Figura 50 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 10Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	73
<i>Figura 51 – Catalisadores de cromo suportados em zircônia antes e depois da reação de atividade</i> .....	76
<i>Figura 52 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com sódio; B) Faixa estreita (2θ = 27 a 37°) dos DRX da Figura 52-A</i> .....	77
<i>Figura 53 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com potássio; B) Faixa estreita (2θ = 27 a 37°) dos DRX da Figura 53-A</i> .....	77
<i>Figura 54 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com sódio; B) Faixa estreita (2θ = 27 a 37°) dos DRX da Figura 54-A</i> .....	78
<i>Figura 55 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com potássio; B) Faixa estreita (2θ = 27 a 37°) dos DRX da Figura 55-A</i> .....	78
<i>Figura 56 – Isotermas dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H promovidos com MA</i> .....	80
<i>Figura 57 – Faixa entre 0,6 e 1,0 da pressão relativa das isotermas dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H promovidos com MA</i> .....	82
<i>Figura 58 – Perfis TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H promovidos com MA</i> .....	82
<i>Figura 59 – Perfil TPD-CO<sub>2</sub> dos catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H promovido com MA</i> .....	85
<i>Figura 60 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Na-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	86
<i>Figura 61 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Na-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	86
<i>Figura 62 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% K-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	87
<i>Figura 63 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% K-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	87

<i>Figura 64 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Na-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	87
<i>Figura 65 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Na-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	87
<i>Figura 66 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% K-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	87
<i>Figura 67 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% K-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	87
<i>Figura 68 – Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com MA após a reação de atividade</i> .....	91
<i>Figura 69 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com magnésio; B) Faixa estreita (<math>2\theta = 27</math> a <math>37^\circ</math>) dos DRX da Figura 69 - A</i> .....	92
<i>Figura 70 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com cálcio; B) Faixa estreita (<math>2\theta = 27</math> a <math>37^\circ</math>) dos DRX da figura 70 - A</i> .....	92
<i>Figura 71 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com magnésio; B) Faixa estreita (<math>2\theta = 27</math> a <math>37^\circ</math>) dos DRX da figura 71 - A</i> .....	93
<i>Figura 72 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com cálcio; B) Faixa estreita (<math>2\theta = 27</math> a <math>37^\circ</math>) dos DRX da figura 72 - A</i> .....	93
<i>Figura 73 – Isotermas dos catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas P e H promovidos com MAT</i> .....	94
<i>Figura 74 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> para os catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MAT nos suportes P e H</i> .....	95
<i>Figura 75 – Perfis TPD-CO<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo promovidos por MAT suportados nas zircônias monoclinicas H e P</i> .....	98
<i>Figura 76 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Mg-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	100
<i>Figura 77 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Mg-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	100
<i>Figura 78 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Ca-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	101
<i>Figura 79 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Ca-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	101
<i>Figura 80 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Mg-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	101
<i>Figura 81 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Mg-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	101
<i>Figura 82 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Ca-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	101
<i>Figura 83 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Ca-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub></i> .....	101
<i>Figura 84 – Conversão de propano (A) e CO<sub>2</sub> (B) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas</i> .....	105
<i>Figura 85 – Seletividade de propeno (A) e eteno (B) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas</i> .....	107
<i>Figura 86 – Seletividade de metano (A) e CO (B) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas</i> .....	108
<i>Figura 87 – Rendimento de propeno (A), Atividade catalítica (B) e frequência de reação TOF (C) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas</i> .....	109

<i>Figura 88 – ATG das amostras após o teste de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por MA ou MAT, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas. ....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 89 – ATG das amostras após o teste de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por MA ou MAT, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650 °C durante 5 horas. ....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 90 – DRX das amostras de zircônia precipitada.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 91 – DRX das amostras de zircônia hidrotérmica.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 92 – Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com MAT após a reação de atividade .....</i>	<i>126</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Produção e vendas dos produtos petroquímicos básicos em 2018 no Brasil.....</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 2 – Reações que constituem a DOP e respectivas entalpias e energias de Gibbs a 25°C.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3 – Catalisadores de óxido de cromo em diferentes suportes para a DOP-CO<sub>2</sub> a 550°C.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4 – Lista dos reagentes utilizados.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 5 – Nomenclatura e composição dos catalisadores sintetizados.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 6 – Características dos suportes .....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 7 – Consumo de H<sub>2</sub> na redução da massa dos suportes .....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 8 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> para as zircônias monoclinicas .....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 9 – Conversão de Propano (XC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) e CO<sub>2</sub> (XCO<sub>2</sub>), seletividade a Propeno (SC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), Eteno (SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Metano (SCH<sub>4</sub>) e Monóxido de carbono (SCO) e rendimento a Propeno (YC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) para atividade específica para os suportes zircônia monoclinica na reação de DOP-CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. ....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 10 – Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo .....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 11 – Porcentagem de Cr presente nas amostras de catalisadores monometálicos .....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 12 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 13 – Conversão de propano e CO<sub>2</sub>, seletividades a propeno, a eteno, a metano e a CO, rendimentos a propeno, taxa de formação de propeno e frequência de ciclos de reação, dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas em diferentes temperaturas na DOP-CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 14 – Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MA .....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 15 – Porcentagem de Cr reduzido presente nos catalisadores monometálicos promovidos com MA .....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 16 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H promovidos com MA ...</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 17 – Conversão de propano e CO<sub>2</sub>, Seletividade a propeno, eteno, metano e CO, rendimentos a propeno, taxa de formação de propeno e frequência de ciclos de reação dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidos com MA em diferentes temperaturas na DOP-CO<sub>2</sub> .....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 18 – Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MAT .....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 19 – Porcentagem de Cr presente nas amostras de catalisadores monometálicos promovidos com MAT97</i>	
<i>Tabela 20 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo promovidos com MAT nos suporte P e H.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 21 – Conversão de propano e CO<sub>2</sub>, Seletividade de propeno, eteno, metano e CO, rendimento de propeno, taxa de formação de propeno e frequência de ciclos de reação dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidos com MAT em diferentes temperaturas para a DOP-CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 22 – Porcentagem reduzida da massa das amostras após a análise térmica.....</i>	<i>111</i>

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. O consumo do propeno .....	16
2.2. Rotas de produção do propeno .....	19
2.2.1. Rotas alternativas de produção.....	22
2.3. Utilização do CO <sub>2</sub> como oxidante moderado .....	30
2.4. Principais catalisadores para DOP .....	31
2.4.1. Catalisadores de cromo .....	31
2.5. Principais materiais usados como suportes de catalisadores para a DOP .....	32
2.5.1. A zircônia .....	32
2.6. Catalisadores metálicos suportados promovidos por metais alcalinos ou alcalinos terrosos na DOP .....	35
3. OBJETIVOS .....	44
3.1. Objetivos Gerais.....	44
3.2. Objetivos Específicos.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
4.1. Síntese dos suportes .....	45
4.1.1. Preparação da zircônia pelo método do precipitado.....	45
4.1.2. Preparação da zircônia pelo método do hidrotérmico .....	47
4.2. Síntese dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidos com MA ou MAT .....	48
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	51
4.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	51
4.3.2. Área específica (BET).....	52
4.3.3. Redução a Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	56
4.3.4. Dessorção de CO <sub>2</sub> à Temperatura Programada (TPD-CO <sub>2</sub> ).....	57
4.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	57
4.4. Testes catalíticos .....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	60
5.1. Os suportes de zircônias sintetizadas .....	60
5.2. Catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas .....	68
5.2.1. Catalisadores de cromo .....	68
5.2.2. Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com metais alcalinos (MA) .....	76
5.2.3. Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com metais alcalinos terrosos (MAT) .....	92
5.3. Testes de estabilidade dos catalisadores promovidos por MA e MAT na DOP-CO <sub>2</sub> .....	105

6.	CONCLUSÕES.....	114
7.	REFERÊNCIAS.....	116
8.	APÊNDICE A.....	124

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de olefinas leves tem grande importância no cenário petroquímico, pois são utilizados como matérias-primas na produção de compostos com maior valor agregado. O propeno, é a matéria-prima de uma grande variedade de intermediários químicos, dentre eles o polipropileno, que é utilizado nos mais diversos segmentos, desde bens de consumo até têxtil.

Devido sua ampla aplicabilidade, a demanda mundial de propeno tem aumentado significativamente nos últimos anos. No Brasil, houve um aumento de 30,5% na produção de propeno entre os anos de 2017 e 2019 (600 mil m<sup>3</sup> em 2017 para 783 mil m<sup>3</sup> em 2019) (ANP, 2020). Diante deste cenário, investimentos em processos de produção dessa olefina tem sido o foco de diversas pesquisas, com fins de reduzir os custos de produção.

Diversos estudos apontam a necessidade de regeneração catalítica para a desidrogenação oxidativa do propano, devido à fácil desativação dos catalisadores pela formação de coque na superfície (OLIVEIRA *et al.*, 2018; PEREIRA, 2018; SHISHIDO *et al.*, 2012; ATANGA *et al.*, 2018). O gás carbônico, um dos principais gases do efeito estufa, é apontado como um oxidante moderado quando comparado a outros oxidantes, como oxigênio, ar seco, óxido nitroso, dióxido de enxofre e ar seco para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.

A utilização do gás carbônico visa aumentar a seletividade e rendimento a propeno. As características desse gás, como agente de transferência de oxigênio, receptor de hidrogênio e a alta estabilidade termodinâmica, favorecem seu uso na reação de DOP, devido à regeneração constante dos sítios ativos pelos oxidantes. O CO<sub>2</sub> também mantém constantemente o suprimento de O<sub>2</sub> à rede e suprime a formação de H<sub>2</sub> molecular (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

Catalisadores de cromo estão sendo estudados para a reação de desidrogenação oxidativa do propano, revelando-se promissores, porém ainda com baixos rendimentos de propeno. Para Oliveira *et al.* (2018), verificou-se que uma menor quantidade de coque é depositada sobre a superfície de catalisadores à base de cromo suportados em zircônia, utilizando-se o CO<sub>2</sub> como oxidante.

Catalisadores com teor de Cr  $\geq 10\%$  apresentaram maior seletividade ao propeno, quando comparado aos catalisadores com baixo teor de Cr ( $\leq 5\%$ ) na mesma conversão de propano, indicando a presença de sítios ativos semelhantes e a diminuição dos efeitos dos suportes com reações paralelas na DOP. Contudo, catalisadores com baixo teor de cromo

apresentaram maior atividade, mas também desativação mais rápida e um acúmulo de carbono na presença de CO<sub>2</sub> inferior quando comparado a outros oxidantes (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A presença de Cr<sup>+6</sup> na estrutura da zircônia é o sítio para a adsorção de CO<sub>2</sub>, o que explica a perda da atividade catalítica, a maior seletividade e rendimento em relação ao propeno, na presença do oxidante, pois CO<sub>2</sub> e propano competem pela adsorção no sítio. O CO<sub>2</sub> adsorve-se fortemente nos sítios de óxido de cromo, potencializando os efeitos do suporte nas reações secundárias, como a shift, resultando maior perda da atividade catalítica na presença do oxidante (OLIVEIRA *et al.*; 2018).

Pereira (2018) relata que catalisadores de cromo suportados em zircônia foram ativos na DOP-CO<sub>2</sub> a partir de 400 °C e máxima conversão de propano a 600 °C. O catalisador de cromo, suportado na zircônia precipitada, apresentou as maiores conversões, seletividade a propeno, quando comparado ao catalisador suportado na zircônia hidrotérmica, sendo estável ao longo de 300 minutos sob as condições reacionais a 625 °C, com seletividade a propeno de 20% e 5% de seletividade a etileno.

A estrutura do catalisador é bastante sensível ao uso do CO<sub>2</sub>, relacionado ao tipo da natureza dos sítios ativos disponíveis, além de suas propriedades estruturais e eletrônicas. O CO<sub>2</sub> é capaz de atuar como oxidante na reação, promovendo tanto um rendimento considerável a propeno quanto uma maior estabilidade do catalisador ao longo do tempo, através da reoxidação dos sítios ativos de cromo (PEREIRA; 2018).

Os diferentes métodos de preparação da zircônia, influenciam diretamente na atividade, na estabilidade e na seletividade dos produtos da desidrogenação oxidativa do propano com CO<sub>2</sub>. (OLIVEIRA *et al.*, 2018; PEREIRA, 2018). A fase monoclinica da zircônia é relatada por Pereira (2018) como mais ativa comparada à fase tetragonal da mesma.

Com o intuito de melhorar o desempenho dos catalisadores de óxido de cromo suportados em zircônia e principalmente o rendimento a propeno, a utilização de promotores capazes de melhorar a mobilidade de oxigênio e facilitar a reoxidação dos sítios ativos de cromo podem ser uma boa alternativa, além da utilização da fase monoclinica da zircônia.

A adição de promotores de metais alcalinos (MA) ou metais alcalinos terrosos (MAT) em catalisadores de cromo para a reação de DOP vem sendo relatados pela literatura, como reportado por Ge *et al.* (2005) e Lapidus *et al.* (2012) resultando no aumento da seletividade e estabilidade do catalisador para a reação.

A adição desses metais ao catalisador de cromo altera as propriedades ácido/base dos catalisadores, promovendo a formação de espécies de Cr<sup>+6</sup> de difícil redução (Cr<sup>+5</sup> e Cr<sup>+6</sup> para Cr<sup>+3</sup>). Sabe-se que quando a acidez é muito baixa, a atividade inicial é muito baixa; por outro

lado, se a concentração dos locais ácidos fortes for muito alta, a seletividade diminui. Já a atividade máxima, depende da razão  $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ : quanto maior essa proporção, maior a conversão máxima de propano (ROMBI *et al.*, 2003).

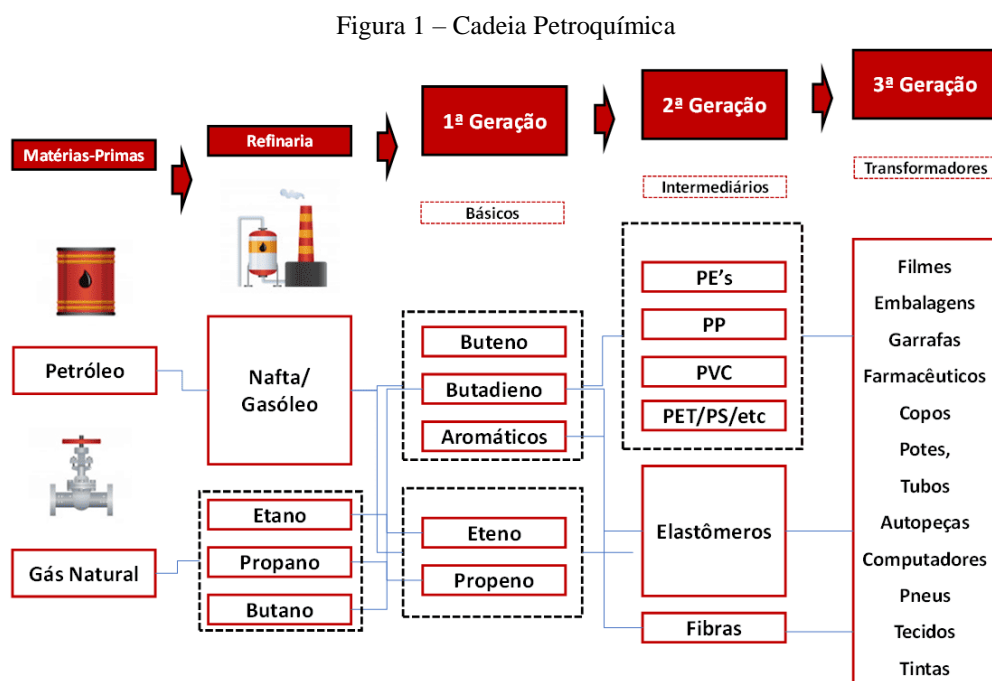
Neste contexto, o presente trabalho busca avançar na compreensão do efeito da adição de MA ou MAT nas propriedades catalíticas, dos catalisadores de cromo suportado em zircônias, aplicados na reação de desidrogenação oxidativa do propano, utilizando como oxidante o  $\text{CO}_2$ .

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O CONSUMO DO PROPENO

O propeno, nome oficial dado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) – também conhecido como propileno –, é um dos compostos orgânicos mais importantes produzidos industrialmente, sendo considerado o componente mais versátil da indústria petroquímica. É um composto químico da série das olefinas, possui ponto de fusão de  $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$  e ponto de ebulição de  $-47,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo gasoso à temperatura ambiente. O propeno é composto por três átomos de carbono, juntamente com átomos de hidrogênio. (PRAXAIR, 2020; IFA, 2020)

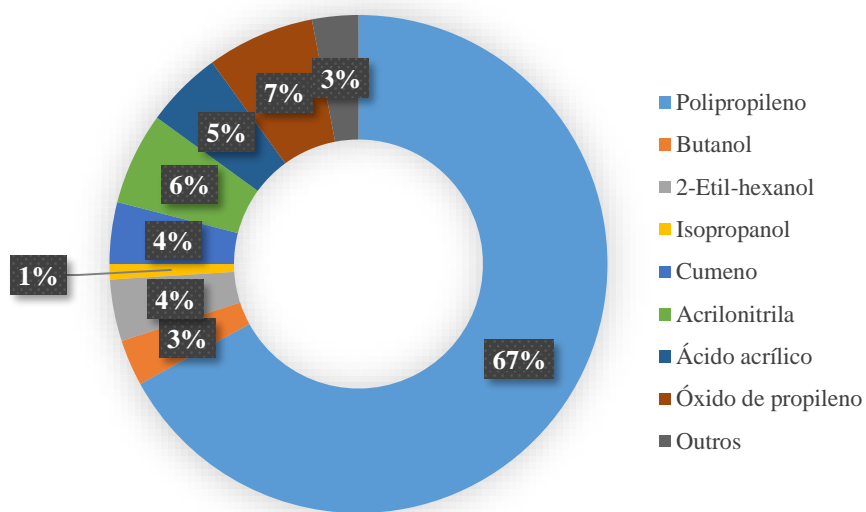
O propeno é considerado um produto químico de primeira geração na cadeia petroquímica (Figura 1), podendo ser produzido a partir da nafta, gasóleo e gás natural convencionalmente. A nafta leve/pesada é proveniente da unidade de destilação atmosférica do óleo cru, enquanto que o gasóleo é oriundo da unidade de destilação à vácuo. A nafta, o gasóleo e o gás natural (após fracionamento) seriam as cargas de alimentação da unidade de craqueamento a vapor. Diferentemente do eteno, o propeno passa por reações de substituição, que levam a uma ampla gama de produtos químicos importantes, cuja aplicação principal é a fabricação de resinas termoplásticas, adesivos, derivados acrílicos de tintas, entre outros. (PLOTKIN, 2016; THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY, 2017; BRASKEM, 2019; ABIPLAST, 2019; TATAGIBA, 2020).



Fonte: Tatagiba, 2020

A demanda mundial de propeno para diversas finalidades está ilustrada na Figura 2 porém esses dados variam de país para país. Segundo dados da Petrochemicals Europe ([2019?]) a demanda de propeno para a Europa, em 2018, estava dividida em aproximadamente 57% Polipropileno, 14% Óxido de propileno, 8% Cumeno e 21% para outros (Isopropanol/Acrilonitrila/2-Etilhexanol). No Brasil, as principais empresas consumidoras de propeno são: Braskem, Dow, BASF, Elekeiroz, Unigel e Lanxess (BRASIL, 2018).

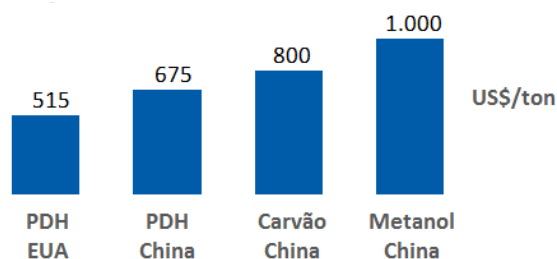
Figura 2 – Demanda mundial do Propeno em 2015



Fonte: Adaptado de Plotkin, 2016

Devido à alta demanda de propeno e maior uso de etano como matéria-prima, a produção de propeno *on-purpose* (base propano, sem coprodutos) tem aumentado muito nos últimos anos. Com esse novo cenário, o mecanismo de precificação do propeno (que antes seguia o eteno) passou para uma dinâmica de produtor marginal, que geralmente é o asiático (Figura 3), (BRASKEM, 2019).

Figura 3 – Custo de produção do propeno

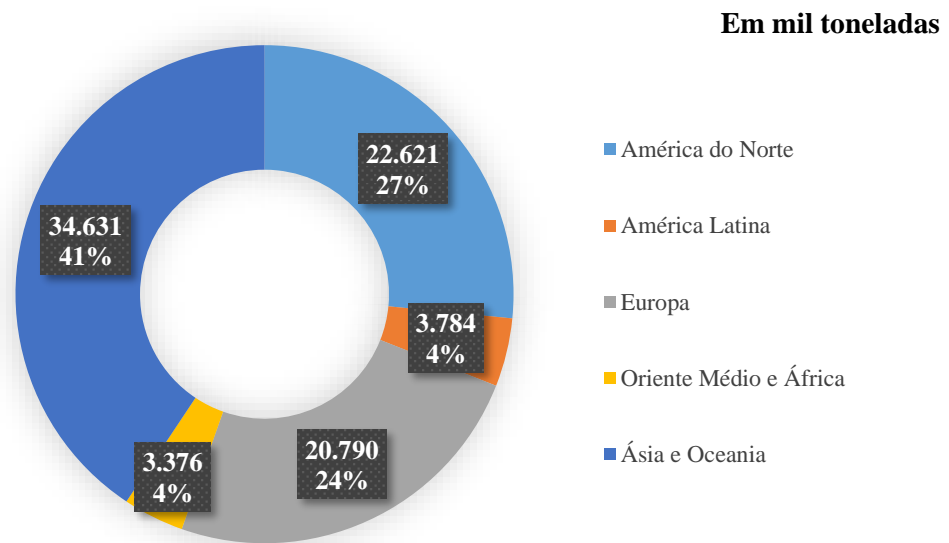


Fonte: Braskem (2019)

Em 2006, 85.202 mil toneladas foram produzidas de propeno mundialmente. A produção de petroquímicos básicos está concentrada na Ásia, com aproximadamente 40% da produção mundial, seguida pela América do Norte (26%) e a Europa (23%).

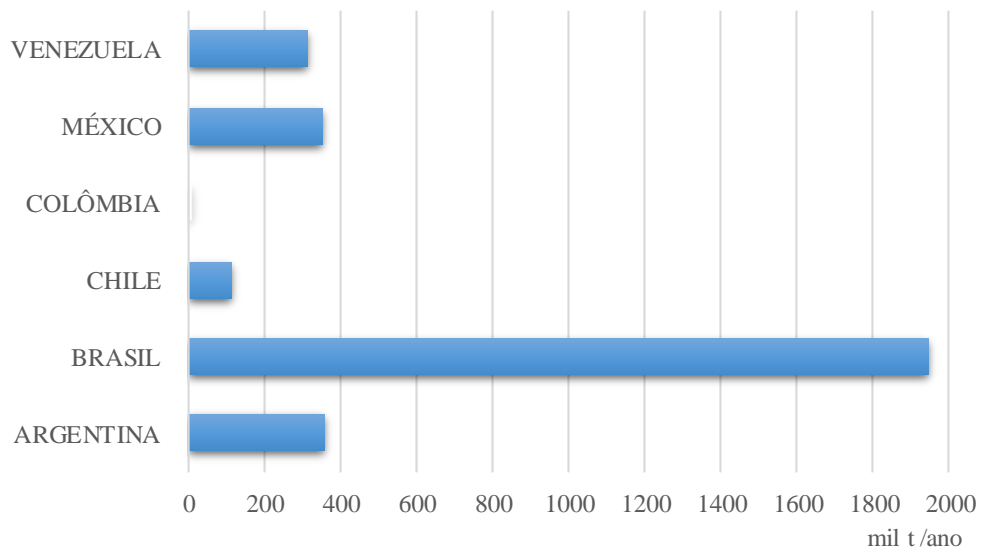
Na Figura 4 é apresentado a quantidade produzida de propeno mundialmente, sendo a Ásia e Oceania com maior proporção (41%) da produção mundial. No mesmo ano, o Brasil detinha 63% da capacidade de produção do propeno na América-Latina (BASTOS, 2009).

Figura 4 – Produção Mundial de Propeno em 2006



Fonte: Bastos, 2009

Figura 5 – Capacidade Instalada de Produção Propeno Latino-Americana (2006)



Fonte: Bastos, 2009

Segundo dados do IBGE (2018), em 2018, o Brasil produziu 1.556.440 toneladas de propeno, sendo 510.628 toneladas comercializadas, conforme mostra a Tabela 1. Com a crise mundial causada pela COVID-19, a China, principal consumidora mundial de polipropileno, com 38% da demanda global do polímero, deve fechar o ano de 2020 respondendo por 41% das importações globais de polipropileno (CORONA VIRUS... 2020).

Entretanto, a Braskem reduziu no Brasil em 11% a produção propeno – matéria-prima do polipropileno – no quarto trimestre de 2019 em relação ao mesmo período do ano anterior, enquanto a demanda brasileira de resinas no mesmo período, segundo a empresa, subiu 4% (REUTERS STAFF, 2020). O Brasil está na 29ª colocação entre os maiores importadores do mundo. Em 2019, a nafta – principal matéria-prima do propeno – correspondeu a 1,9% de todas as importações feitas pelo país (TATAGIBA, 2020).

Tabela 1 – Produção e vendas dos produtos petroquímicos básicos em 2018 no Brasil

Produtos petroquímicos básicos	Produção		Vendas	
	Quantidade (toneladas)	Valor (1 000 R\$)	Quantidade (toneladas)	Valor (1 000 R\$)
	..	<b>27 947 350</b>	..	<b>9 960 972</b>
Benzeno	638 214	2 024 336	631 431	2 003 197
Eteno não saturado	3 399 610	15 247 651	623 605	2 801 329
Metanol	549	1 893	552	1 895
Propeno não saturado	1 556 440	6 930 910	510 628	2 513 611
Tolueno	72 166	246 472	65 897	226 756

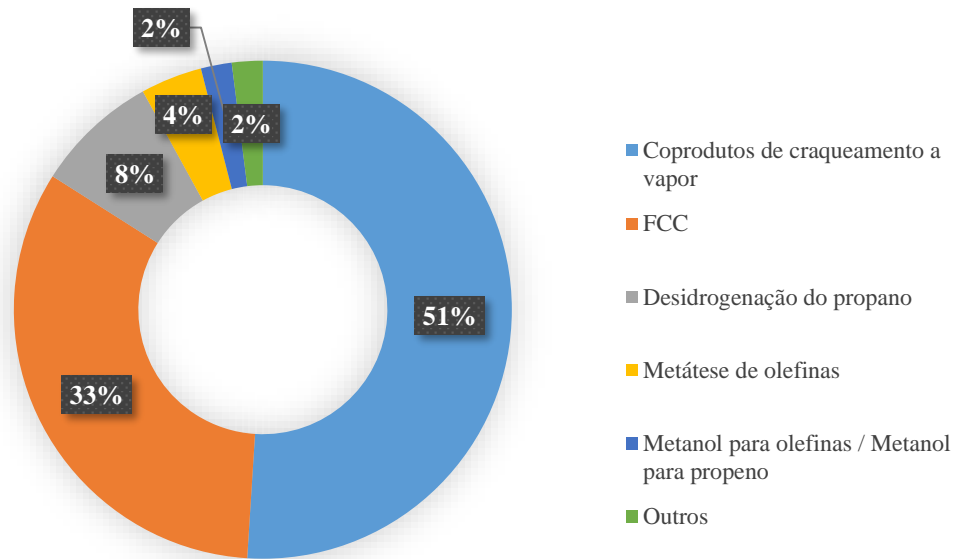
Fonte: Adaptado de IBGE, 2018

## 2.2. ROTAS DE PRODUÇÃO DO PROPENO

Propeno é originalmente considerado subproduto da gasolina, advinda do petróleo. Sendo assim, as principais rotas de obtenção da olefina são craqueamento a vapor de matérias-primas líquidas, como nafta e GLP, e de efluentes produzidos em unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) nas refinarias, conforme mostra a Figura 6 (MOREIRA, 2008; ICIS, 2010). Entre 2010 e 2017, a produção brasileira variou entre 2,2 e 2,3 milhões de toneladas de propeno segundo dados Empresa de Pesquisa Energética (BRASIL, 2018).

O craqueamento a vapor é a principal rota para olefinas leves. É um processo endotérmico que demanda elevado gasto energético, ocorrendo em altas temperaturas (750-900 °C) e a baixas pressões, devido ao aumento de volume provocado nas reações e a presença de vapor da água a fim de favorecer a quebra de moléculas de nafta e/ou gás natural. O rendimento deste processo é aproximadamente 15% em massa de propeno (HOUDEK *et al.*, 2005, apud PEREIRA, R, 2010; MEIRELLES, 2014).

Figura 6 – Rotas de produção de propeno em 2015.

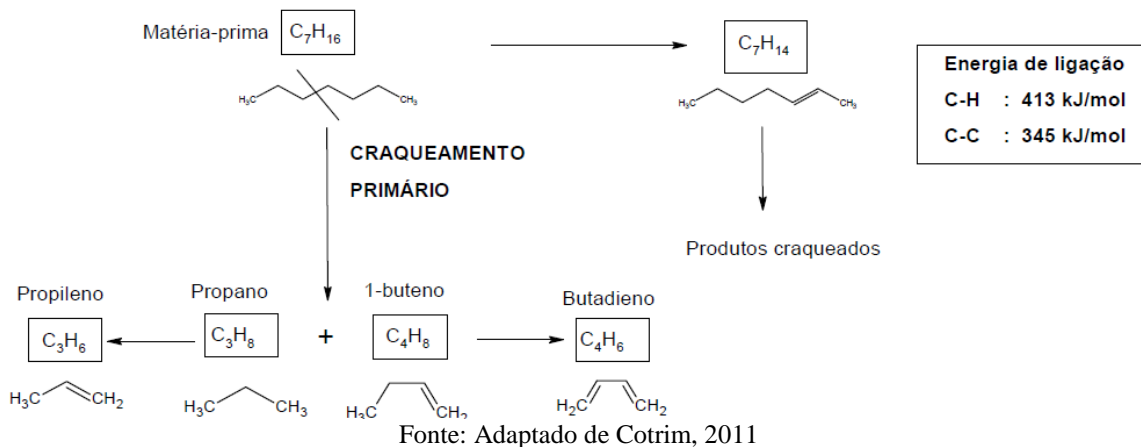


Fonte: Adaptado de Plotkin, 2016

O craqueamento térmico de hidrocarbonetos em condições severas envolve a quebra de ligação carbono-carbono ou carbono-hidrogênio, e uma grande quantidade de energia é indispensável para a formação da dupla ligação. Esse processo ocorre em equipamentos conhecidos como fornos de pirólise, nos quais a matéria prima é submetida a condições extremas de temperaturas ao passar por tubos verticais expostos à radiação de calor.

Nesses fornos, aproveita-se também o calor gerado para o aquecimento de água de caldeiras e o superaquecimento de vapor, que pode ser utilizado no acionamento das turbinas da unidade ou como fluido de aquecimento em trocadores de calor (MEIRELLES, 2014; SILVA; BURLAMAQUI, 2018).

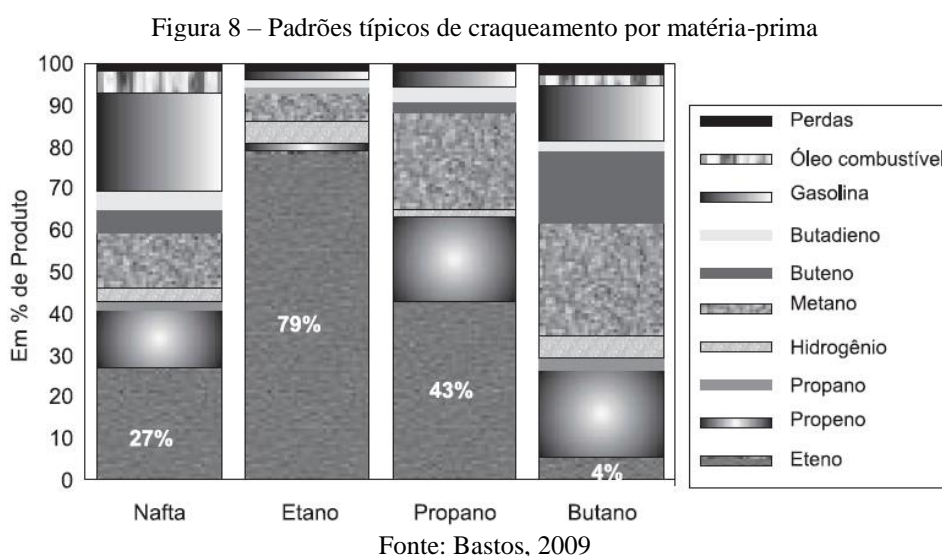
Figura 7 – Principais reações envolvidas no craqueamento de hidrocarbonetos



Fonte: Adaptado de Cotrim, 2011

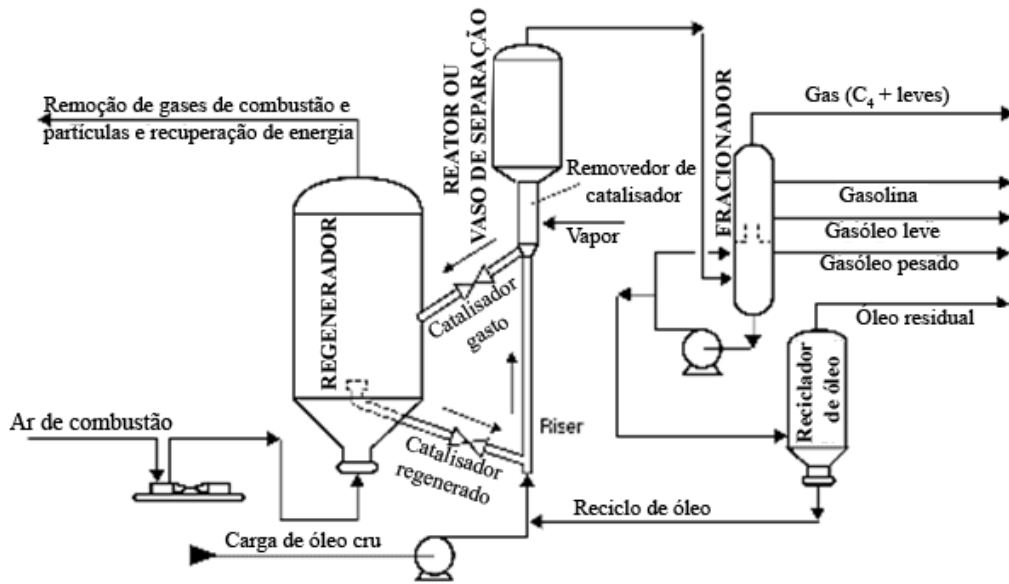
O processo produz primariamente eteno, mas também propeno, e como produtos secundários, dependendo da matéria-prima utilizada, uma fração de C<sub>4</sub> rico em butadieno (Figura 7) e uma fração de C<sub>5</sub><sup>+</sup> com um alto conteúdo de aromáticos, particularmente benzeno (COTRIM, 2011). Os principais aspectos do processo a serem observados são a temperatura, a formação de coque, o tempo de residência, as características da carga e a pressão em conjunto com a razão de diluição vapor/hidrocarbonetos (SILVA; BURLAMAQUI, 2018).

Segundo Bastos (2009), a matéria-prima no processo de craqueamento a vapor, influencia diretamente o tipo de produto formado (Figura 8). As unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) (Figura 9) são a segunda maior fonte de suprimento de propeno e essas unidades são usadas principalmente na produção de gasolina, sendo o propeno considerado um subproduto. O FCC é um processo químico que usa um catalisador – aluminossilicatos – e altas temperaturas para criar novas moléculas menores a partir de moléculas maiores, para produção de gasolina e destilar combustíveis. Devido à seletividade do catalisador, são formadas moléculas de 3 a 12 átomos de carbono, dentre elas o propeno (MOREIRA, 2008; U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2012).



Durante o processo de craqueamento, o carbono que é depositado no catalisador, conhecido como coque, adere à superfície catalítica, reduzindo a capacidade de quebra das moléculas de óleo. O coque é queimado no regenerador, e o catalisador regenerado é reaquecido e fluidizado para adicionar calor ao processo. A regeneração do catalisador produz um gás de combustão, passando pelo equipamento de controle ambiental – filtro para reator particulado – e, em seguida, é lançado na atmosfera (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2012).

Figura 9 – Diagrama do processo FCC



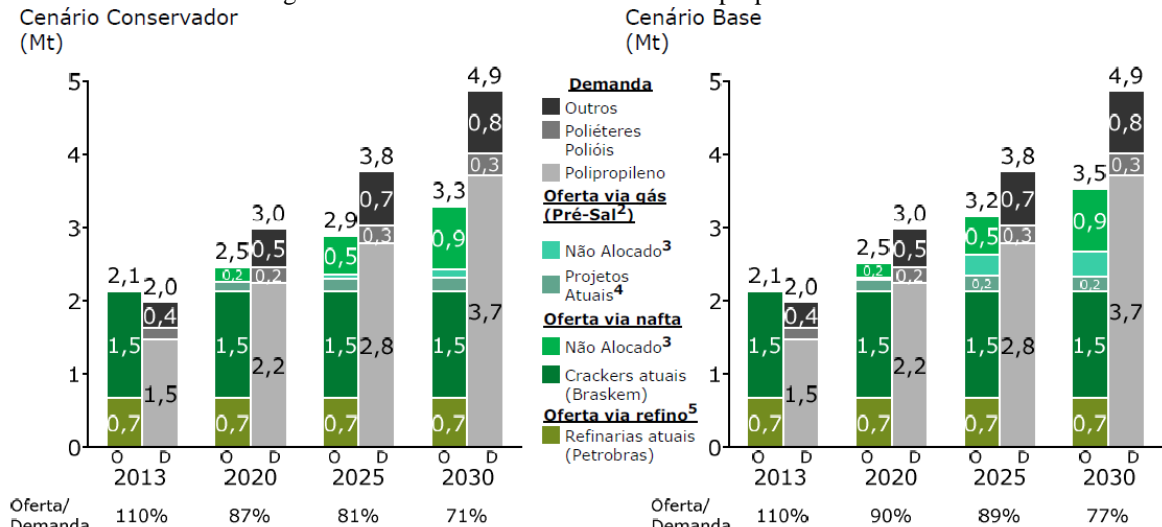
Fonte: Adaptado de U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2012

**2.2.1. Rotas alternativas de produção**

A demanda de propeno vem aumentando em relação à eteno a taxas mais elevadas, por isso a preocupação em investimentos em processos alternativos para produção dessa olefina vem sendo o principal motivo de estudo para novas rotas (MOREIRA, 2008).

No Brasil, a principal fonte de propeno vem das unidades FCC de nafta da Braskem (60%) e nas refinarias da Petrobras (40%). Esse insumo apresenta tendência a escassez, principalmente à redução de novos investimentos em crackers de nafta e das refinarias (BAIN & COMPANY, 2014).

Figura 10 – Potencial demanda e oferta de propeno no Brasil



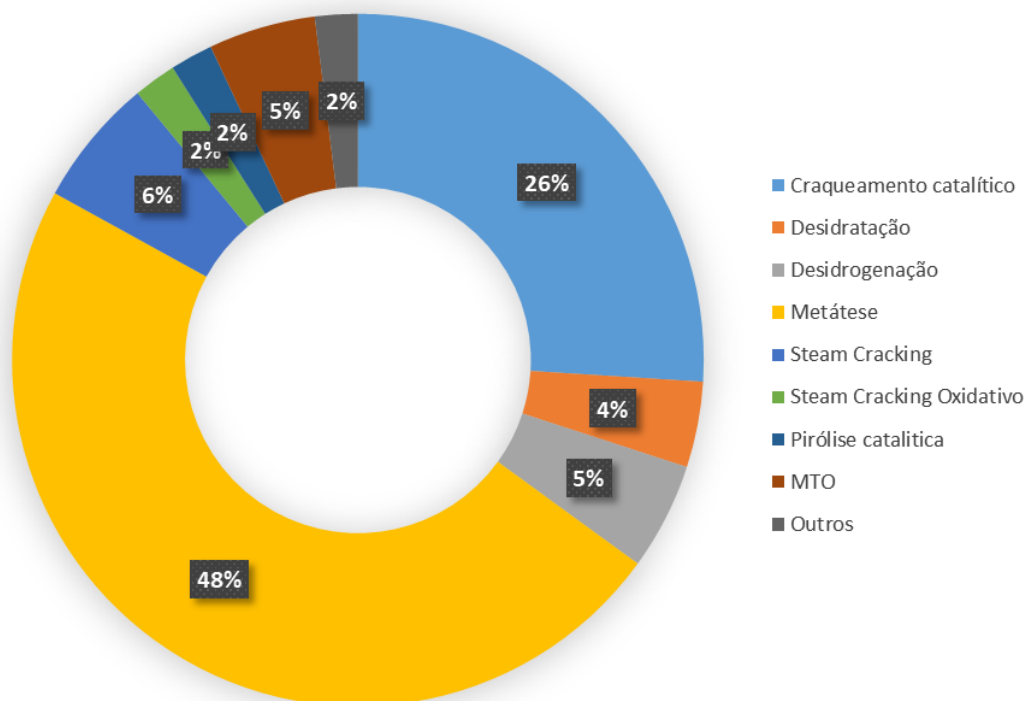
Notas: 1 – Demanda potencial considera demanda direta e volume contido nos petroquímicos de 2ª geração importados  
 2 – Inclui também a bacia de Campos  
 3 – Produção de eteno via nafta (cracker cargas líquidas) é menos competitiva do que via gás natural (cracker cargas leves)  
 4 – Projetos atuais incluem Cabiúnas (Rota 2) e Maricá (Rota 3)  
 5 – Não há perspectiva de nova produção de propeno via refinaria

Fonte: Bain & Company, 2014

Em ambos os cenários (Figura 10), a oferta potencial de propeno não seria suficiente para atender a demanda potencial até o ano de 2030. A tendência mundial para evitar esta escassez baseia-se em processos *on-purpose*, com destaque para a desidrogenação do propano e para via metanol (BAIN & COMPANY, 2014).

Estados Unidos, Alemanha, França e Japão são os principais países nas pesquisas de tecnologia de produção de propeno, entre os anos de 1984 e 2011 (Figura 11), os processos de metátese, seguido pelo craqueamento catalítico foram os que tiveram maior número de patentes depositadas (COTRIM, 2011).

Figura 11 – Patentes de tecnologia de produção do propeno entre 1984 - 2011



Fonte: Adaptado de Cotrim, 2011

#### 2.2.1.1. Metátese de olefinas.

Neste tipo de reação, que foi descoberta em 1964 por Banks e Bailey, alcenos ( $C_3-C_8$ ) são convertidos a uma mistura de alcenos de maior e menor massa molecular através do intercâmbio de grupos nas duplas ligações em um processo de equilíbrio. A metátese de olefinas é uma reação termicamente neutra e produz uma mistura de equilíbrio dos produtos (COTRIM, 2011).

As matérias-primas para este tipo de reação são o eteno e frações de  $C_4$ , ou somente eteno. Utilizando somente o eteno, é necessário a isomerização à 2-butenos. Este processo pode produzir propeno grau polimérico de forma seletiva, com baixo consumo de matéria-prima,

proveniente sem a necessidade de modificar as condições operacionais do *Steam Cracker* (COTRIM, 2011).

Segundo Plotkin (2016), eteno e 2-buteno são convertidos cataliticamente a propeno. A reação pode ser vista na equação 1



A economia desse processo é fortemente influenciada pelos valores relativos de mercado de etileno e propileno (COTRIM, 2011; PLOTKIN, 2016).

#### 2.2.1.2. Metanol para olefinas (MTO) / metanol para propeno (MTP)

O metanol é passado através de catalisadores de zeólitas de uma forma que aumenta a seletividade às olefinas (2C a 8C), promovendo a desidratação do metanol, o que leva à formação de eteno e propeno, entretanto, quase toda olefina produzido é o propeno. (THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY, 2017)

A reação é um processo exotérmico, e o grau de exotermicidade é dependente da distribuição dos produtos. Os produtos do MTO podem ser alcenos, cicloalcanos, ou misturas de alcanos e aromáticos. Quando alcanos são os produtos exclusivos da reação há a formação de água, hidrogênio, coque, e óxidos de carbono como produtos secundários

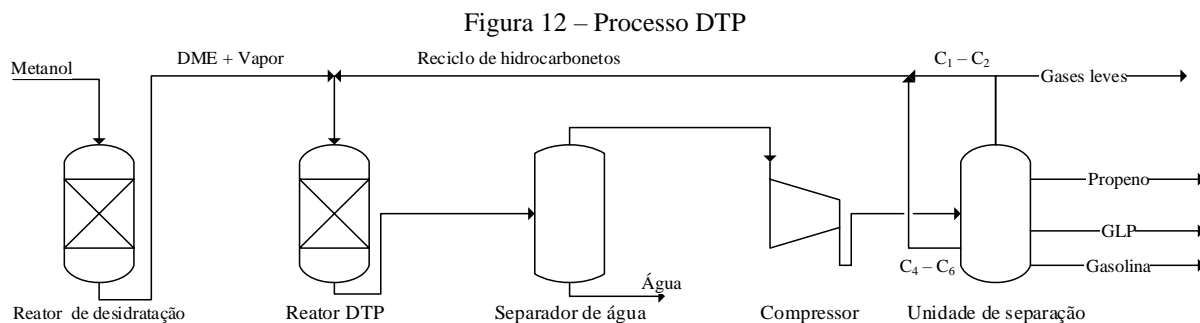
O processo metanol para olefinas foi comercializado pela primeira vez na China em 2010, pela UOP (Des Plaines, IL). A Lurgi GmbH (agora parte da Air Liquide Germany) desenvolveu catalisadores que promovem rendimentos muito altos de propeno e minimizam a produção de eteno (equação 2). Essa versão da tecnologia MTO é chamada de MTP (PLOTKIN, 2016).



O mecanismo da reação MTO foi estudado substancialmente, entretanto, diversos detalhes desta reação não estão plenamente resolvidos. Contudo, é amplamente aceito que o metanol passa por uma desidratação preliminar em um ácido com sítos de Brönsted, e que dimetil-éter, ou uma mistura de dimetil-éter e metanol atua como o intermediário da formação do hidrocarboneto (COTRIM, 2011).

O processo *Dominant Technology for Propylene Production* (DTP) desenvolvido pela JGC (*Japan Gasoline Corporation*) e *Mitsubishi Chemical* (Figura 12), é uma tecnologia de alto rendimento na produção de propeno, a partir do dimetil-éter (DME) ou metanol produzido de gás natural como fontes de alimentação para o processo, metanol entra em um reator de

desidratação, produzindo dimetil-éter e água, essa corrente alimenta um reator catalítico, onde sua corrente de saída é purificada e separada (COTRIM, 2011).



### 2.2.1.3. Desidrogenação do propano (DP)

A reação de desidrogenação de propano em propeno (DP) é um processo bem estabelecido em larga escala. Com a valorização do propeno, esse processo tornou-se mais rentável e a produção de propeno via DP em 2012 atingiu cerca de 6% da produção total. A reação é altamente endotérmica ( $\Delta H_{298} = 124$  kJ/mol), e é favorecida a altas temperaturas ( $> 700$  °C) e baixas pressões ( $< 100$  kPa absoluto). Para operar a um nível térmico mais brando (550 a 650 °C) e manter uma taxa de conversão aceitável, deve-se utilizar catalisadores (COTRIM, 2011; BAIN & COMPANY, 2014; OTROSHCHENKO *et al.*, 2015).

Os catalisadores convencionalmente utilizados são compostos de cromo e alumina, apresentando resultados (próximos ao equilíbrio), melhor atividade e maior tempo de vida. O desenvolvimento de novos catalisadores enfrenta desafios, principalmente a toxicidade dos compostos de cromo e a durabilidade do catalisador, devido principalmente a depósitos de coque formados na superfície. Entretanto, com frequentes regenerações, a atividade pode ser mantida (COTRIM, 2011; BAIN & COMPANY, 2014; OTROSHCHENKO *et al.*, 2015)

O processo de desidrogenação catalítica do etano e propano foi uma modificação do sistema catalítico do processo *Pacol* com intuito de utilizar alcanos leves, como o etano, propano e butano (GLP) (Processo *Oleflex* – tecnologia da UOP). Esse processo pode utilizar carga de propano ou GLP, produzindo propeno e/ou butenos, mostrado na Figura 13, o processo utiliza um catalisador de platina altamente seletivo, que emprega um sistema de múltiplos leitos móveis, de modo que a regeneração do catalisador seja executada de forma contínua. (COTRIM, 2011; BAIN & COMPANY, 2014).

Embora se obtenha um rendimento acima de 85% de propeno na desidrogenação do propano, trata-se de um processo endotérmico, que requer um fornecimento constante de energia, e este custo torna-se um desafio (HOUDEK *et al.*, 2005, apud MOREIRA, 2008).

Segundo Plotkin (2016), é o método mais utilizado mundialmente, a equação 3 mostra como o propano é desidrogenado cataliticamente para produzir propeno e hidrogênio.

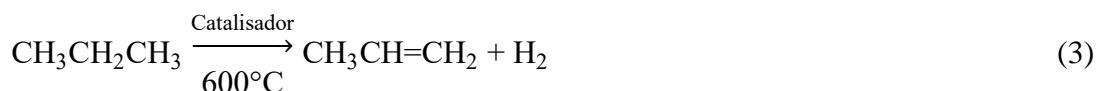
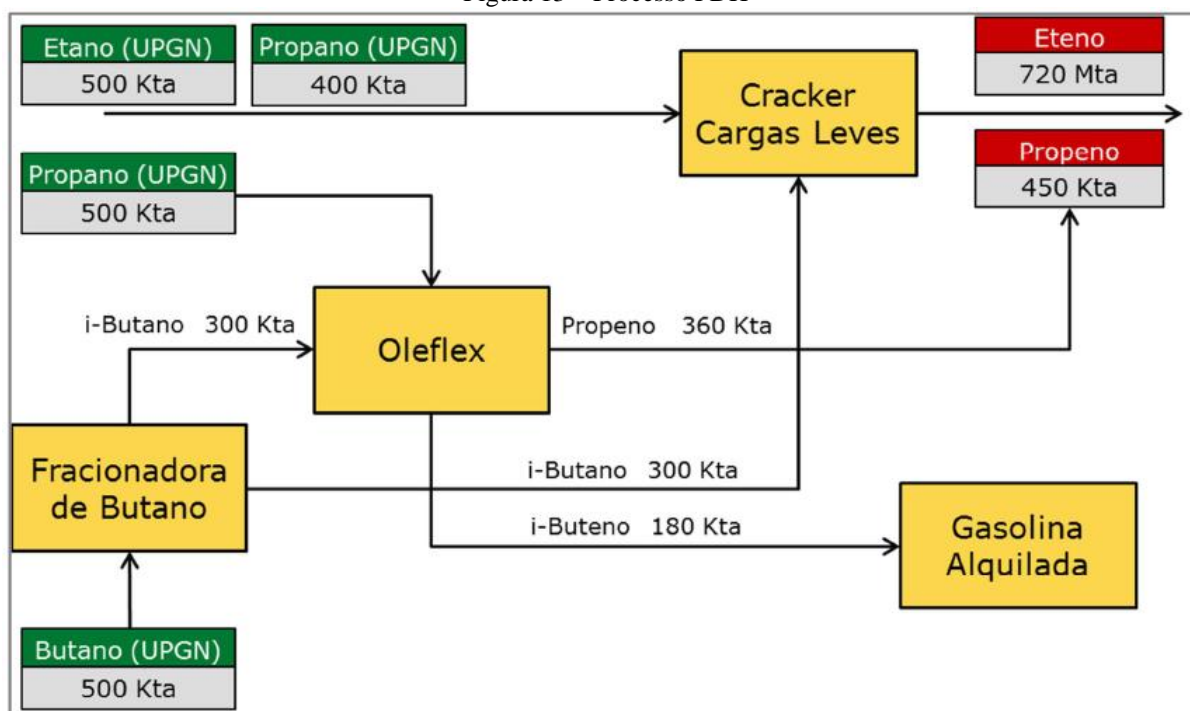


Figura 13 – Processo PDH



Fonte: Bain & Company, 2014

O gás natural na matriz energética brasileira em 2020, corresponde a 12,2%, sendo que parte do consumo do gás natural é importado, sendo o Chile responsável por 67% desse fornecimento externo. Em 2021, as importações de gás natural pelo Brasil atingiram o maior valor desde 2016 para os meses de janeiro a abril. Apenas em quatro meses, o país pagou quase o total gasto em 2020 e o dobro do valor pago no mesmo período. A utilização do gás natural é fortemente aplicada na geração de energia, e o impacto do seu uso como matéria-prima na produção do propeno, pode acarretar numa maior escassez do produto no mercado (EPE, 2021; ESTADÃO CONTEÚDO, 2021; IMPORTAÇÃO... 2021).

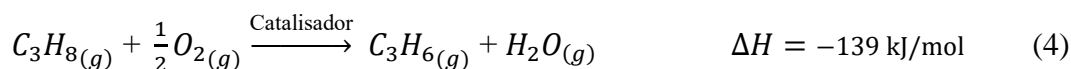
#### 2.2.1.4. Desidrogenação oxidativa do propano (DOP)

A desidrogenação oxidativa do propano (DOP) é o desafio mais atual. Embora o propeno seja produzido por outras fontes, como visto anteriormente, a disparidade entre o consumo e produção da olefina motiva a exploração de novas tecnologias para produzir propeno. Esta reação fornece vantagens em relação aos processos não oxidativos devido a considerações de engenharia e econômicas. (NERI *et al.*, 2004; GRANT *et al.*, 2016)

Segundo Grant *et al.* (2016), estima-se que o potencial de economia de energia seria de aproximadamente 45%, ilustra o impacto potencial da DOP, caso pudesse ser implementado em grande escala.

A DOP é um processo exotérmico e, portanto, não é limitado termodinamicamente, proporcionando maior estabilidade ao catalisador, devido à redução da deposição de coque na superfície do catalisador. Por outro lado, a principal limitação da DOP é a formação de subprodutos, como CO<sub>x</sub>, que é termodinamicamente mais favorecido do que a formação da olefina correspondente, ocasionando uma diminuição na seletividade para os produtos desejados, com o aumento da conversão de alcano (WANG; ZHU, 2004; NERI *et al.*, 2004; GRANT *et al.*, 2016).

A DOP para a formação do propeno ocorre mediante a equação (4):



A desidrogenação não oxidativa do propeno (DP) é uma reação endotérmica, contudo, com a adição de oxigênio no meio reacional a energia livre da água é suficientemente alta para mudar o equilíbrio da reação em favor dos produtos. Somado a isso, o calor de formação da água é suficiente para tornar a reação exotérmica, como podemos ver na Tabela 2 (RODRIGUES, 2014)

Tabela 2 – Reações que constituem a DOP e respectivas entalpias e energias de Gibbs a 25°C

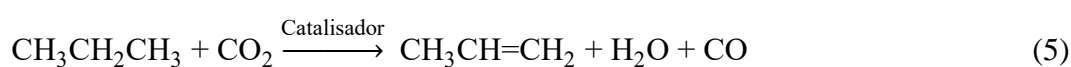
	<b>Reação</b>	<b>ΔH (kJ/mol)</b>	<b>ΔG (kJ/mol)</b>
<b>A</b>	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	+124	+86
<b>B</b>	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-242	-229
<b>C</b>	$C_3H_8 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	-118	-143

Fonte: RODRIGUES, 2014

A utilização do oxigênio como oxidante para a DOP, para eliminação do coque, segundo Shishido *et al.* (2012) e Atanga *et al.* (2018), faz com que ocorra uma significativa

oxidação do coque (fortemente favorecida termodinamicamente) e do propano – queimado a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  – diminuindo a seletividade ao propeno. Além disso, a mistura hidrocarboneto/oxigênio é explosiva, o que coloca em risco a operação do processo. Estudos mostram que o  $\text{CO}_2$  pode atuar como um oxidante moderado na DOP, aumentando a seletividade e rendimento ao propeno. Influenciando diretamente na reação e no equilíbrio da mesma, neste processo, o propeno pode ser obtido sem as restrições de inflamabilidade da mistura reagente, aumentando o rendimento da reação. (TAKEHIRA, OHISHI, e SHISHIDO, 2004; GE *et al.*, 2005; LAPIDUS *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

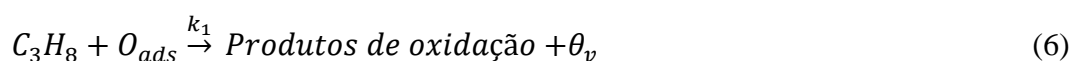
A DOP para a formação do propeno, utilizando  $\text{CO}_2$  ocorre mediante a equação (5):



*a. Mecanismo da desidrogenação oxidativa*

O mecanismo de Mars-van-Krevelen (MvK) (Figura 14) comumente utilizado para descrever a oxidação seletiva de hidrocarbonetos, apesar de a priori ser desenvolvido para explicar a cinética de oxidação de  $\text{SO}_2$  sobre um sal V/K fundido em um suporte de sílica porosa e recentemente, também aplicado a outros tipos de reação, como hidrodessulfurização e remoção de  $\text{NO}_x$  (ROSS *et al.*, 2019), contudo o mecanismo é o mais aceito para a reação de desidrogenação oxidativa, principalmente em catalisadores de cromo (MUKHERJEE, PARK, REDDY, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O mecanismo MvK é baseado na ideia de que a adsorção de uma molécula ocorre sobre outra molécula previamente adsorvida.



A concentração do oxigênio ativo na superfície do catalisador –  $\text{O}_{ads}$  – é determinada, pelas taxas relativas das reações das equações 6 e 7. Simplificando, um átomo de oxigênio é necessário para produzir os produtos de oxidação (seletiva) do propano, e que não há nenhum processo de oxidação não-seletivo paralelo para  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  (ROSS *et al.*, 2019).

O mecanismo MvK para o propano funciona da seguinte maneira: primeiramente o propano adsorve em sítios do catalisador (causando sua redução). Nesse estágio, o oxigênio da rede estrutural do catalisador reage com o propano. No segundo estágio, o oxigênio proveniente da estrutura do catalisado é substituído por oxigênio adsorvido no catalisador, advindo do oxidante misturado com o propano. Os produtos, que foram adsorvidos quimicamente, passam

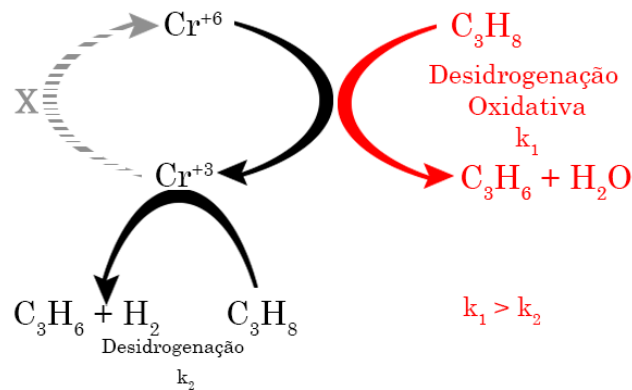
por dois caminhos diferentes: eles são desorvidos ou permanecem na superfície e depois oxidam em outros produtos, como o  $\text{CO}_x$ , indesejado (GOUDARZI *et al.*, 2019).

Tomando como exemplo a oxidação de um hidrocarboneto sobre um catalisador contendo Cr para o qual a atividade é devida ao ciclo de oxidação/redução:



SHISHIDO *et al.* (2012) ilustraram o mecanismo, esboçando as possíveis caminhos reacionais: na Figura 14, inicialmente  $\text{Cr}^{+6}$  é reduzido à  $\text{Cr}^{+3}$ , sendo considerado que as duas espécies são sítios ativos para a desidrogenação do propano; entretanto, apenas  $\text{Cr}^{+6}$  é capaz de realizar a desidrogenação oxidativa. Logo, a velocidade da reação é maior quando o sítio ativo é a espécie de  $\text{Cr}^{+6}$  (OLIVEIRA, 2014).

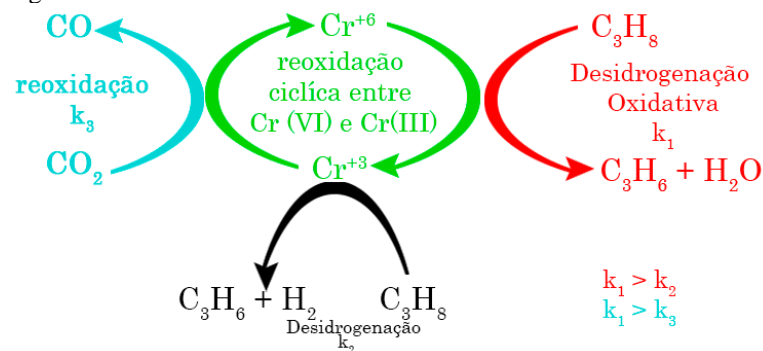
Figura 14 – Mecanismo de Mars-van-Krevelen na ausência de oxidante



Fonte: Adaptado de Shishido *et al.*, 2012

Na Figura 15 a reação ocorre na presença do  $\text{CO}_2$  como oxidante, de tal modo que o ciclo de redução/oxidação do Cr pode ser concluído. Entretanto, a velocidade de reação para a reoxidação do catalisador é menor comparada a reação de DOP com  $\text{O}_2$  (OLIVEIRA, 2014).

Figura 15 – Mecanismo de Mars-van-Krevelen com  $\text{CO}_2$  como oxidante

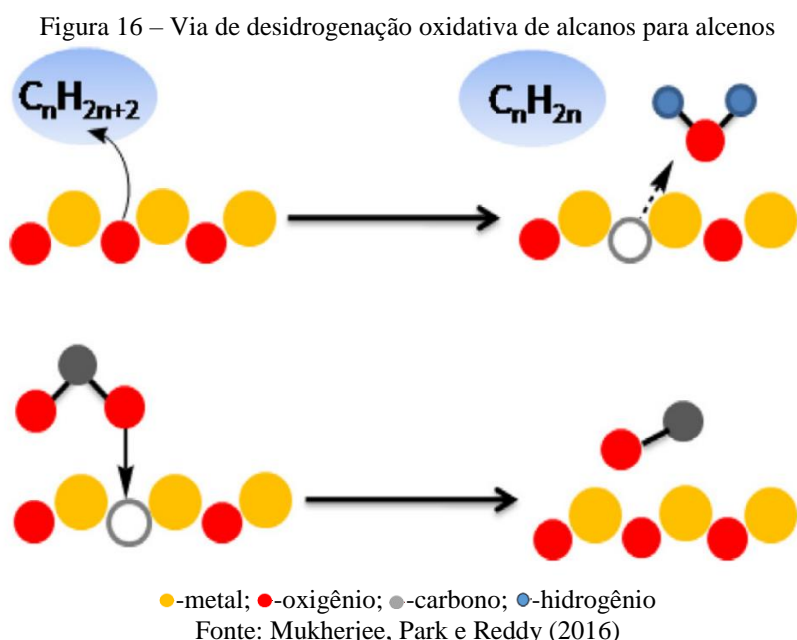


Fonte: Adaptado de Shishido *et al.*, 2012

### 2.3. UTILIZAÇÃO DO CO<sub>2</sub> COMO OXIDANTE MODERADO

O uso do CO<sub>2</sub> apresenta várias vantagens como oxidante leve na desidrogenação oxidativa em relação aos demais agentes oxidantes, tais como ar seco, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> evita a queima de hidrocarbonetos valiosos e, portanto, pode ser utilizado com eficiência em um processo de oxidação moderadas (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

A reação de desidrogenação oxidativa é favorecida devido à regeneração constante dos sítios ativos pelos oxidantes, conforme mostra a Figura 16, as características do CO<sub>2</sub>, como agente de transferência de oxigênio e a alta estabilidade termodinâmica, fazem dele um oxidante favorável para a reação de DOP, mantendo constantemente o suprimento de O<sub>2</sub> da rede e suprimindo a formação de H<sub>2</sub> molecular (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).



No entanto, segundo Atanga *et al.* (2018), o papel do CO<sub>2</sub> e o mecanismo da reação de desidrogenação tanto catalítica como oxidativa não estão claros na literatura, principalmente o papel do CO<sub>2</sub> no mecanismo, além da desativação por sinterização e/ou deposição de coque, dependendo muito da natureza do catalisador e do suporte utilizado.

A interação do oxigênio da superfície com o propano foi mostrada por Ascoop *et al.* (2016) no catalisador WO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, onde o CO<sub>2</sub> não reoxidou completamente a superfície do catalisador, entretanto, houve uma maior seletividade a propeno, comparado ao O<sub>2</sub>, além de redução da formação de carbono na superfície catalítica.

## 2.4. PRINCIPAIS CATALISADORES PARA DOP

Conforme HU *et al.* (2019), óxidos de ferro, cobalto, zircônio, vanádio, gálio e cromo são os principais catalisadores que a literatura tem reportado para a DOP. Porém apresentam a grande limitação da necessidade de regeneração catalítica devido à fácil desativação desses catalisadores pela formação de coque na superfície. Além disso, a seletividade ao propeno geralmente é baixa e inversamente proporcional a conversão do propano, sendo preciso trabalhar em baixas conversões de propano.

### 2.4.1. Catalisadores de cromo

Catalisadores de cromo vem sendo estudados pela sua propriedade redox para reações de desidrogenação oxidativa. Conhecido como catalisador Phillips Cr/SiO<sub>2</sub> foi o primeiro catalisador comercial para a polimerização. O catalisador Philips exibe uma atividade e seletividade moderada na desidrogenação do etano e do propano (BOUCETTA *et al.*, 2009).

O catalisador cromo é muito estudado nos mais diversos suportes, pois são conhecidos por catalisar uma gama de importantes reações industriais como reações de oxidações, polimerização, hidrogenação-desidrogenação (CHERIAN *et al.*, 2002).

Takehira *et al.* (2004), verificou que o catalisador de Cr suportado na zeólitas MCM-41 apresenta uma excelente seletividade ao propeno, porém uma baixa conversão do propano. Oliveira *et al.* (2018), utilizando Cr suportado em zircônia, reportou uma conversão de propano de aproximadamente 58% e seletividade a propeno de quase 58,6%, obtendo um rendimento próximo a 34%, muito superior ao resultado de Takehira e colaboradores.

O teor de cromo no catalisador influencia a seletividade e conversão ao longo da reação. Quanto maior a quantidade de Cr, menor a conversão do propano, pois concentrações de Cr mais altas levam a um agrupamento de formação de Cr mais baixa valência (III), em detrimento de uma fase ativa bem dispersa. Estudos apontam que a concentração de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abaixo de 5,0% em peso não influencia na estrutura do suporte, para concentrações acima desse valor, o suporte pode sofrer alterações na sua fase.

A interação entre o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o suporte afeta as propriedades redox do catalisador, resultando em uma maior basicidade da superfície do catalisador, além da quantidade de sítios básicos do suporte. (ROSSI *et al.*, 1992; OLIVEIRA *et al.*, 2018; MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

## 2.5. PRINCIPAIS MATERIAIS USADOS COMO SUPORTES DE CATALISADORES PARA A DOP

Na literatura alumina, zeólitas e sílica são os suportes mais reportados (ATANGA, 2018). Óxidos de cério, gálio e zircônia estão ganhando destaque pela sua baixa acidez e estabilidade catalítica (LAPIDUS *et al.*, 2012; MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

A natureza do suporte influencia a maneira com que o catalisador irá se comportar durante a reação da DOP. Como exemplo, o cromo suportado em alumina apresenta um decréscimo na atividade na presença do CO<sub>2</sub>, comparado ao catalisador de cromo suportado em sílica. Esse decréscimo é atribuído à inibição da adsorção do propano pelo CO<sub>2</sub>, que se encontra fortemente adsorvido na superfície catalítica (SHISHIDO *et al.*, 2012).

Diferentes coordenações de espécies de cromo e interações com a mistura reacional são relatadas em suportes diferentes. Em SBA-15, as espécies mais seletivas, ativas e estáveis são espécies Cr<sup>+3</sup> com número de coordenação maior que quatro. Contudo, espécies oligoméricas de Cr são mais ativas e seletivas que espécies isoladas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; entretanto, esses oligômeros perdem atividade catalítica de um teste para o outro quando submetidos à regeneração sob fluxo de O<sub>2</sub> (SANTHOSHKUMAR *et al.*, 2009).

Zhang *et al.* (2002) avaliaram a atividade catalítica, a seletividade e a estabilidade de catalisadores Cr em diversos suportes na desidrogenação não oxidativa (Tabela 3). De acordo com os resultados, os catalisadores suportados em zircônia mostraram-se mais ativo em relação aos suportados em SBA-15 ou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, na DOP com CO<sub>2</sub>, a melhor atividade, seletividade e estabilidade foi atribuída ao catalisador de Cr suportado em SBA-15, pois a fraca interação entre cromo e o suporte e sua alta superfície específica estão associadas com a melhora na seletividade ao propeno e resistência ao coque na reação.

Tabela 3 – Catalisadores de óxido de cromo em diferentes suportes para a DOP-CO<sub>2</sub> a 550°C.

<b>Catalisador</b>	<b>X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> (%)</b>	<b>S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)</b>	<b>Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)</b>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	30,7	54,5	16,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,67	79,4	7,68
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15	24,2	83,9	20,3

Fonte: Adaptado de Zhang, 2002.

### 2.5.1. A zircônia

Os catalisadores suportados em zircônia exibem baixa seletividade ao craqueamento da molécula de propano, resultando em alta seletividade ao propeno (normalmente acima de 95%) (WEGRZYNIAK *et al.*, 2017).

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é um óxido que não é encontrado na sua forma pura na natureza, porém é encontrado nos minerais badeleíta ( $ZrO_2$  monoclinico) e zirconita ( $ZrSiO_4$ ), que são as principais fontes deste material. Apresenta diversas estruturas polimórficas, sendo as mais conhecidas: monoclinica (até 1170 °C), tetragonal (1170-2370 °C) e cúbica (2370-2680 °C) (SIMBA; 2011) A atividade da zircônia é atribuída a íons de zircônio insaturados coordenadamente que são formados em baixa concentração durante a desidratação da superfície (ROSSI *et al.*, 1992).

Devido às suas propriedades térmicas e mecânicas, a zircônia tem sido investigada como suporte e como catalisador (SOHN *et al.*, 1993). Segundo Rossi *et al.* (1992), a zircônia possui sítios ácidos e básicos fracos, sendo resistente à sinterização na presença de Cr. A utilização deste sólido como suporte em catalisadores à base de óxido de cromo para a reação de desidrogenação de alcanos leves, segundo Węgrzyniak *et al.* (2017), está relacionado à sua baixa acidez em comparação a  $\gamma-Al_2O_3$  para a mesma reação.

O óxido de zircônio, ou zircônia, tem se destacado como suporte para catalisadores na DOP. Zhang *et al.* (2002), relataram que a forte interação entre o cromo e o suporte  $ZrO_2$  estabiliza as espécies de Cr (V) na superfície do catalisador, produz mais locais ativos de Cr (III) monoméricos na reação e dá origem a um aumento na atividade de desidrogenação. Segundo Sohn *et al.* (1993), o suporte de  $ZrO_2$  estabiliza o óxido de cromo os comportamentos de redução-oxidação de Cr (VI) para Cr (III) ou vice-versa são reversíveis, auxiliando no mecanismo de Mars-van Krevelen na reoxidação cíclica do Cr.

A forte interação entre o óxido de cromo e a zircônia influencia as propriedades físico-químicas, retardando as transições de fase da zircônia da fase tetragonal para a monoclinica. Após a adição de pequenas quantidades de óxido de cromo (1% em peso de Cr) ao óxido de zircônio, tanto a acidez total quanto a força dos sítios ácidos da amostra aumentam significativamente, confirmando a presença de sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis na superfície de  $CrO_x/ZrO_2$ . (SOHN *et al.*, 1993).

O suporte pode atuar de forma indireta, estabilizando diferentes estados de oxidação e diferentes insaturação coordenativa das espécies de cromo. Além de poder participar diretamente do sítio ativo, por meio dos íons de oxigênio ligados ao cromo e aos cátions de suporte, o oxigênio próximo ao cromo no sítio ativo pode estar envolvido na adsorção dissociativa do propano, bem como na dessorção do hidrogênio (ROSSI *et al.*, 1992).

Apesar de apresentar propriedades adequadas para a reação de desidrogenação de hidrocarbonetos, a zircônia disponível comercialmente tem uma área superficial várias vezes menor em comparação a  $\gamma-Al_2O_3$  ou  $SiO_2$ . Contudo, uma área específica maior é crucial para

acessibilidade adequada dos reagentes aos sítios ativos – sítios não redox Cr (III) e redox Cr (III) /Cr (II), produzidos a partir de sítios Cr (VI) e Cr (V), são responsáveis pela atividade – A concentração dos sítios de Cr é fortemente influenciada pela área de superfície específica de um suporte selecionado (WEGRZYNIAK *et al.*, 2017).

A formação de coque é a principal causa de perda de atividade durante a desidrogenação de hidrocarbonetos. O coque cresce em altas taxas durante a desidrogenação de hidrocarbonetos, o processo de coqueificação também envolve locais do catalisador e do suporte, conforme indicado pelo comportamento de desativação semelhante da zircônia pura (ROSSI *et al.*, 1992).

Sato *et al.* (2013) relacionaram a alteração da fase cristalina da zircônia com alteração das características ácido-base dos catalisadores. Chen *et al.* (2015), relataram que diferentes estruturas moleculares de oxigênio presentes na superfície dos catalisadores podem influenciar nas propriedades ácido-base e, conseqüentemente, na atividade e na seletividade dos catalisadores para as reações de desidrogenação oxidativa de olefinas na presença de oxigênio, resultado semelhante foram observados por Rossi *et al.* (1992).

#### 2.5.1.1. Efeito da fase monoclinica

A fase monoclinica da zircônia, tem sido estudada com o propósito de favorecer o mecanismo reacional para a DOP e, conseqüentemente, promover maior conversão e seletividade da reação. Oliveira (2018) e Silvester (2014) obtiveram melhores resultados para zircônia de ordenamento monoclinico, comparado a outras fases.

Para Zhang (2019), a fase monoclinica apresentou melhor resultado, já que esse tipo de zircônia pode liberar mais facilmente seu oxigênio da rede, quando comparado à fase tetragonal. Assim garante maior concentração de cátions de zircônio coordenadamente insaturados, viabilizando a oxidação das espécies adsorvidas e, desta forma, diminuindo a deposição do coque na superfície do catalisador e promovendo a estabilidade do catalisador (SILVESTER, 2014).

Wang (2004) utilizou óxido de cromo suportado em zircônias com fases distintas na reação de desidrogenação oxidativa do etano com CO<sub>2</sub> como fluido oxidante. Os catalisadores com predominância da fase monoclinica apresentaram melhores valores de conversão e de seletividade em relação aos catalisadores com predominância da fase tetragonal.

A fase monoclinica da zircônia fornece mais facilmente, em comparação a fase tetragonal, oxigênio estrutural para a reoxidação, através da mobilidade do oxigênio na rede

estrutural, sendo profundamente reposto através da adsorção do  $\text{CO}_2$  na forma de  $\text{CO}$  e  $\text{O}^{2-}$ , este último retornando à estrutura do suporte. (OLIVEIRA, 2014; MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

A seletividade a propeno sobre a fase monoclínica da zircônia foi maior do que sobre a fase tetragonal, fato esse atribuído a uma maior proporção entre locais Zr ativos do que os responsáveis pela formação de coque e desativação do catalisador (ZHANG, 2019).

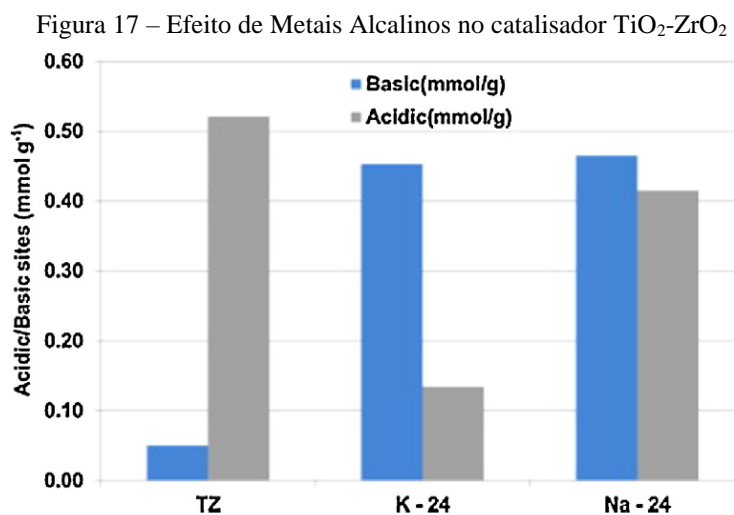
## 2.6. CATALISADORES METÁLICOS SUPTADOS PROMOVIDOS POR METAIS ALCALINOS OU ALCALINOS TERROSOS NA DOP

Com o intuito de melhorar o desempenho dos catalisadores de óxido de cromo suportados em zircônia e, principalmente, o rendimento a propeno, promotores capazes de melhorar a mobilidade de oxigênio e facilitar a reoxidação dos sítios ativos de cromo podem ser uma boa alternativa, além da utilização da fase monoclínica da zircônia.

A adição de Cr em diversos suportes é relatada na literatura como um agente que altera a basicidade, aumentando a quantidade de sítios básicos. (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016)

Segundo Zukal; Mayerová e Čejka (2010) o  $\text{CO}_2$  atua sobre os sítios básicos, adsorvendo facilmente sobre eles, com o aumento na basicidade da superfície catalítica, ocasionada pela adição de Cr, resulta em uma melhora nas interações de  $\text{CO}_2$  com a superfície do catalisador (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

A adição de potássio ao catalisador  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (TZ), como mostra a Figura 17, aumenta fortemente a natureza básica dos sítios do catalisador, enquanto o sódio exibe equilíbrio de propriedades ácido-base do catalisador.



Fonte: Burri *et al.* (2015)

Cutrufello *et al.* (2005), estudaram o efeito da adição de potássio ao catalisador 10%Cr/Zr na reação de desidrogenação não oxidativa do propano. As fases  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr (III), Cr (V) e Cr (VI) foram observadas nos catalisadores e a concentração das espécies de cromo de alta valência aumenta com o teor de potássio, atribuído à formação de uma fase de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> na superfície em detrimento do Cr (III).

Os perfis de redução a temperatura programada de hidrogênio dos catalisadores investigados por Cutrufello *et al.* (2005) mostram um deslocamento nos picos, deslocando a temperatura máxima para valores maiores ao adicionar potássio até 4% ao catalisador ZCr10 (sem adição de potássio), mostrando que a redução das espécies de dicromatos é mais difícil conforme a Figura 18.

O aumento do teor de potássio, além de afetar a redutibilidade, também determina modificações profundas no comportamento de adsorção de amônia, com uma diminuição progressiva da acidez, que é definitivamente ausente nas amostras com teor superiores a 1% de potássio.

Analisando a Figura 18, segundo Cutrufello *et al.* (2005) o primeiro pico das amostras de ZCr10 pode ser atribuído à redução das espécies de cromo de alta valência – Cr(V) e Cr(VI) –, apesar de não ser possível distinguir uma espécie da outra nos perfis de TPR.

O consumo de hidrogênio em temperaturas acima de 773 K, observado para  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, pode estar relacionada à redução de espécies de cromo com estados de oxidação menores ou a uma adsorção de hidrogênio ativada em cromo, entretanto, uma contribuição da superfície exposta do ZrO<sub>2</sub> não pode ser descartada, uma vez que a zircônia adsorve dissociativamente o hidrogênio.

A presença de potássio nos catalisadores ZCr10, independente do seu teor, provoca redução da atividade catalítica, conforme mostra a Figura 19, que é completamente perdida quando o conteúdo de K atinge 1% em peso, indicando que é necessária alguma acidez para a reação de desidrogenação. O potássio impede a redução de Cr (V) e Cr (VI) para Cr (III) e diminui a acidez de Lewis de Cr (III) nos pares ácido-base Cr(III)–O<sup>2-</sup>, que são sugeridos como os locais para a ativação do propano. (CUTRUFELLO *et al.*, 2005)

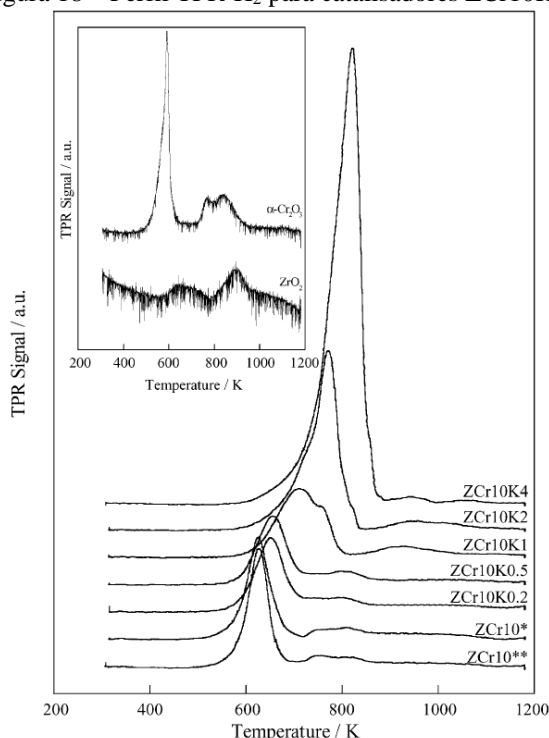
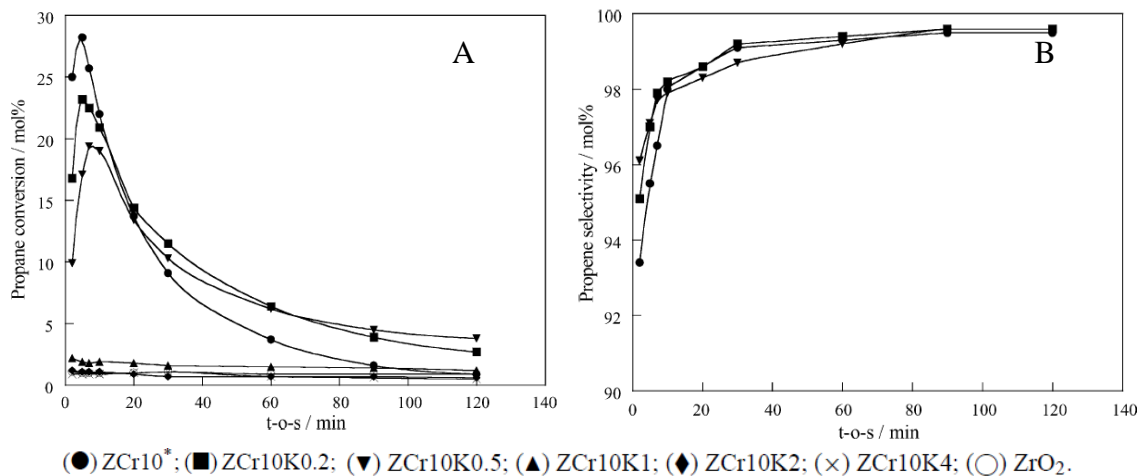
Figura 18 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> para catalisadores ZCr10KxFonte: Cutrufello *et al.* (2005)

Figura 19 Testes dos catalisadores ZCr10 na desidrogenação do propano



A) Conversão de propano por tempo B) Seletividade de propeno por tempo

Fonte: Cutrufello *et al.* (2005)

Resultados semelhantes com Cutrufello *et al.* (2005) foram reportados anteriormente por Rombi *et al.* (2003), utilizando catalisador Cr/ $\gamma$ -alumina (6% em peso de Cr) para a mesma reação. Neste estudo, também foi observado o aumento da concentração de espécies Cr (VI) com o aumento do teor de K, levando à formação de cromatos de potássio na superfície (especialmente  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

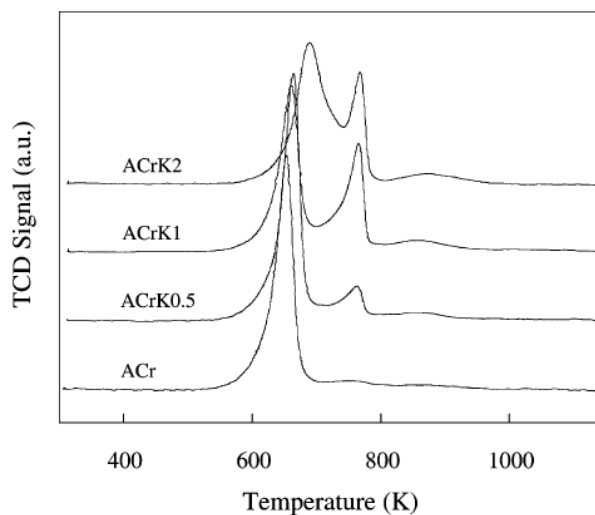
A formação de espécie Cr(VI) menos redutível foi confirmada pelo perfil TPR (Figura 20), revelando a presença de um segundo pico de redução em temperaturas mais altas, para as amostras contendo potássio. Além de afetar o comportamento de redução das amostras, maiores teores de K provocaram diminuição da acidez superficial. Para cargas maiores que 0,5% em peso, a presença de potássio suprimiu sítios fracos e médios, afetando a distribuição da força dos sítios.

Para as amostras sintetizadas por Rombi *et al.* (2003), o consumo de H<sub>2</sub> está relacionado apenas a redução da espécie de Cr (VI) para Cr (III), sendo descartada a presença de Cr em estado de menor oxidação. Diferentemente dos catalisadores que contem potássio, a amostra ACr mostra apenas um único pico de redução, indicando a presença de uma única espécie de Cr (VI), já para as amostras contendo potássio, um segundo pico é verificado em temperaturas mais altas, resultado de um tipo menos redutível de Cr (VI).

Este segundo pico no perfil TPR dos catalisadores com potássio, pode ser atribuído à formação das fases de cromato ou dicromato de potássio, que possuem maior estabilidade (KCrO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> puro apresentaram redução picos na faixa de temperatura de 873 a 973 K) em comparação às outras espécies de Cr (VI) interagindo apenas com o suporte

Assim como Cutrufello *et al.* (2005), as amostras de Rombi *et al.* (2003) sofrem alteração nos picos de temperatura de redução, deslocando-se no sentido de valores mais altos, principalmente nas amostras com maior concentração de potássio, nas quais foi evidenciado o aparecimento de um segundo pico de redução, associado ao Cr (VI) de maior interação com o suporte. Além disso, é possível que, com elevadas concentrações de potássio, uma cobertura parcial da superfície pela fase K<sub>2</sub>O resulte em menor acessibilidade aos dos locais redutíveis.

Figura 20 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> para catalisadores ACrKx

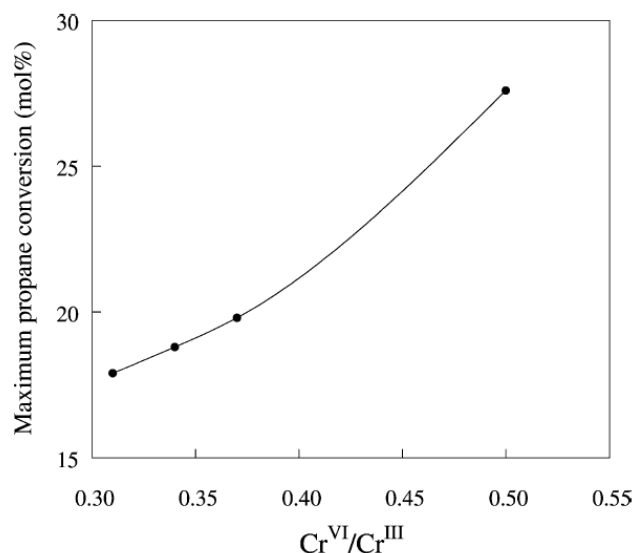


Fonte: Rombi *et al.* (2003)

Segundo Rombi *et al.* (2003), a atividade inicial e a seletividade dependem fortemente das propriedades ácidas dos catalisadores. Se a acidez é muito baixa, a atividade inicial é escassa; por outro lado, se a porcentagem dos locais ácidos fortes for muito alta, a seletividade diminui. Em relação à atividade máxima, ela depende da razão Cr(VI)/Cr(III): quanto maior essa proporção entre as espécies, maior a conversão máxima de propano (Figura 21).

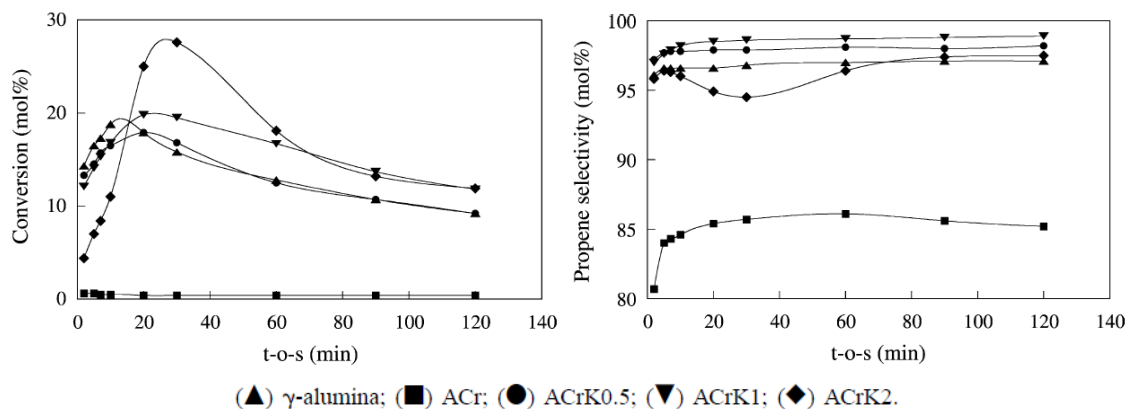
Já é conhecido que para a reação de desidrogenação nos catalisadores Cr, são necessários locais ativos, fornecidos pelas espécies de superfície mononucleares Cr (III) não saturadas. Conforme mostrado na Figura 22, todos os catalisadores mostram um aumento inicial na conversão até um máximo e depois uma diminuição devido à desativação por coqueificação. A redução das espécies de Cr (VI), foi atribuída ao aumento inicial da atividade (ROMBI *et al.*, 2003).

Figura 21 – Valor máximo da conversão de propano pela proporção Cr(VI)/Cr(III)



Fonte: Rombi *et al.* (2003)

Figura 22 – Testes dos catalisadores ACr na desidrogenação do propano

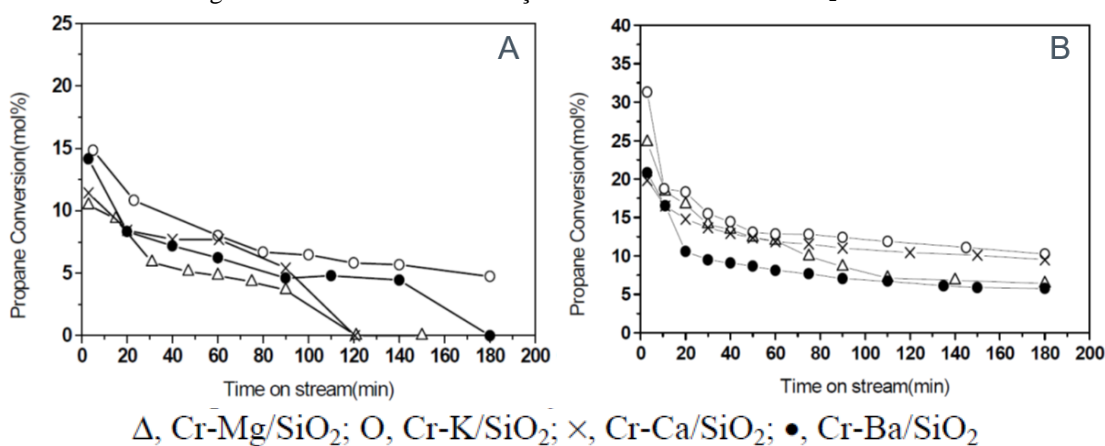


A) Conversão de propano por tempo B) Seletividade de propeno por tempo

Fonte: Rombi *et al.* (2003)

A adição de promotores metais alcalinos ou alcalinos terrosos em catalisadores de Cr/SiO<sub>2</sub> foi estudada por Ge e colaboradores (2005). Neste caso, a conversão do propano e a estabilidade do catalisador foram melhoradas, conforme ilustra a Figura 23. Tais melhorias foram atribuídas à modificação da superfície, diminuição do potencial redox e da acidez superficial.

Figura 23 – Estabilidade da reação DOP no catalisar Cr/SiO<sub>2</sub> a 923K



Fonte: Adaptado de Ge *et al.* (2005)

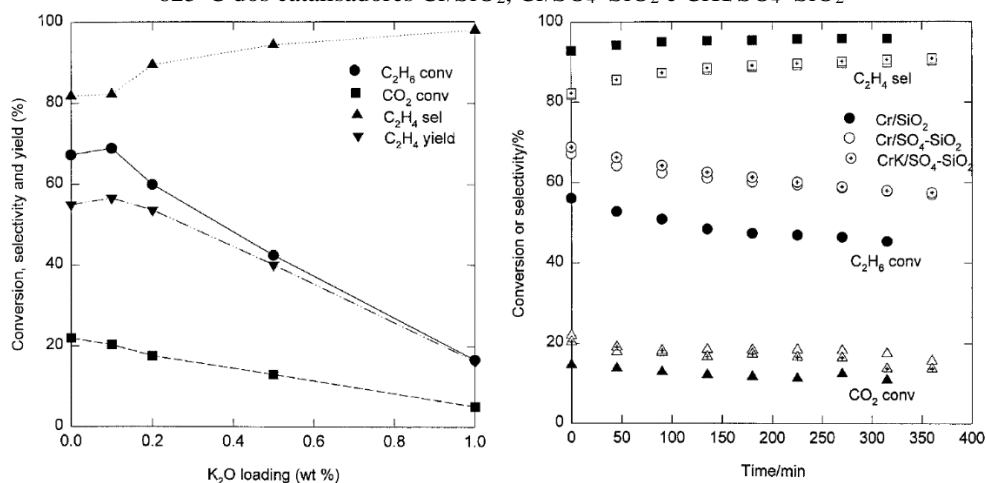
Lapidus e colaboradores (2012) estudaram o efeito de metais alcalinos (Li, Na e K) em catalisadores Cr/SiO<sub>2</sub>. Os catalisadores Cr/SiO<sub>2</sub> promovidos por lítio e sódio exibiram a maior queda na atividade e estabilidade, entretanto, o catalisador promovido por potássio apresentou melhores resultados comparado aos outros promotores. O efeito da alteração da concentração de cromo no catalisador Cr/SiO<sub>2</sub>, de 5% para 2%, aumentou a conversão de propano (de 17,7 para aproximadamente 86%) e diminuiu a seletividade a propeno (de 100 para valores próximos a 47,6%) em comparação ao estudo de Ge *et al.* (2005). Como a conversão foi muito maior, o rendimento observado por Lapidus e colaboradores (aproximadamente 41%) foi maior que Ge e colaboradores (17,7%).

A adição do potássio ao catalisador 2%Cr/SiO<sub>2</sub> elevou a seletividade a propeno (47,6 para aproximadamente 69,2%), aumentando o rendimento da reação para aproximadamente 45%. Outro fator para melhora da reação é a diminuição da temperatura, para catalisadores de 5%Cr/SiO<sub>2</sub> para aumentar o rendimento da reação (28,6 para aproximadamente 40%).

Wang *et al.* (2001) relata em seu estudo o efeito de promotores no desempenho catalítico do catalisador Cr/SiO<sub>2</sub> na desidrogenação oxidativa do etano com CO<sub>2</sub>. A adição de óxido de metal alcalino influencia nas propriedades da superfície do catalisador, resultando na diminuição da atividade catalítica. Todavia, o efeito depende da natureza do metal alcalino e de sua concentração. A redução da atividade foi na ordem de Li > Na > K.

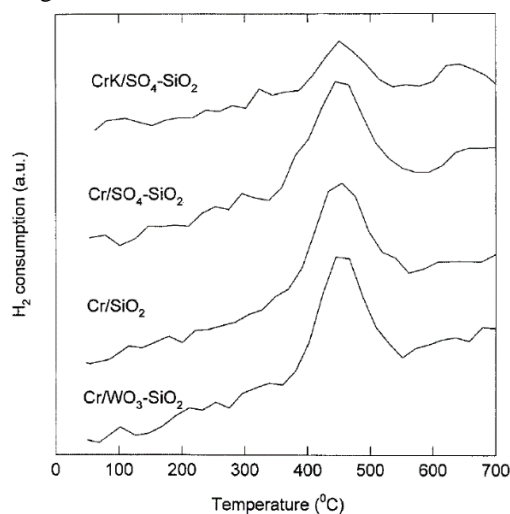
O efeito da carga de  $K_2O$  na atividade catalítica de  $CrK/SO_4 - SiO_2$  foi investigado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Como mostrado na Figura 24, a atividade catalítica varia com a carga de  $K_2O$ . A quantidade de 0,1% em peso de  $K_2O$  melhora a conversão de etano e aumenta levemente a seletividade ao eteno; uma concentração maior de  $K_2O$  resultou em uma redução significativa da conversão de etano, mas um aumento na seletividade ao eteno. No entanto, o rendimento de eteno é menor devido à baixa conversão de etano. A conversão de  $CO_2$  mostra uma tendência decrescente, provavelmente devido à adsorção de  $CO_2$  em sítios fortemente básicos. Para os catalisadores  $Cr/SiO_2$ ,  $Cr/SO_4-SiO_2$  e  $CrK/SO_4-SiO_2$ , apresentam-se taxa de desativação mais lentas. A seletividade a eteno é inversamente proporcional à conversão do etano (WANG *et al.*, 2001).

Figura 24 – A) Efeito da carga de  $K_2O$  na atividade do catalisador  $CrK/SO_4-SiO_2$  B) Performance catalítica a  $625\text{ }^\circ\text{C}$  dos catalisadores  $Cr/SiO_2$ ,  $Cr/SO_4-SiO_2$  e  $CrK/SO_4-SiO_2$



Fonte: Wang *et al.*, 2001

Figura 25 – Perfil de TPR catalisadores de Cr

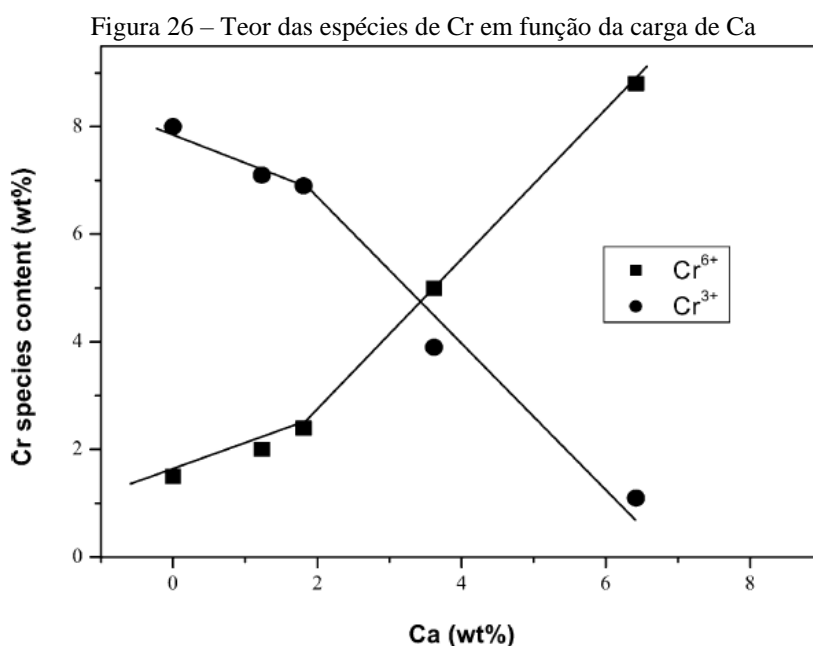


Fonte: Wang *et al.*, 2001

Para os catalisadores de  $\text{Cr}/\text{SiO}_2$  e  $\text{Cr} / \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$  (Figura 25), existe apenas um pico 350-550 °C nos perfis TPR, enquanto para os catalisadores  $\text{Cr}/\text{SO}_4 - \text{SiO}_2$  e  $\text{CrK} / \text{SO}_4 - \text{SiO}_2$  dois picos de redução são encontrados em 500 e 630 °C, respectivamente.

A intensidade do primeiro pico de redução de  $\text{CrK}/\text{SO}_4 - \text{SiO}_2$  é menor do que o pico correspondente nos outros catalisadores. Esses resultados indicam que a adição de óxido de metal alcalino reduz o potencial redox, o que resulta em menor atividade catalítica. A ordem do potencial redox exibe a mesma ordem que a atividade catalítica, por exemplo,  $\text{Cr}/\text{SO}_4 - \text{SiO}_2 > \text{CrK}/\text{SO}_4 - \text{SiO}_2 > \text{CrNa}/\text{SO}_4 - \text{SiO}_2 > \text{CrLi}/\text{SO}_4 - \text{SiO}_2$  (WANG *et al.*, 2001).

Segundo Neri *et al.* (2004), em seu estudo de catalisadores Cr promovidos com cálcio suportados em alumina para a desidrogenação oxidativa de isobutano, a presença de cálcio altera a distribuição dos sítios ativos, promovendo a formação de espécies dispersas de  $\text{Cr}^{6+}$  com alto teor de Ca, enquanto uma carga mais baixa leva à formação de espécies de cromatos de Ca (Figura 26).

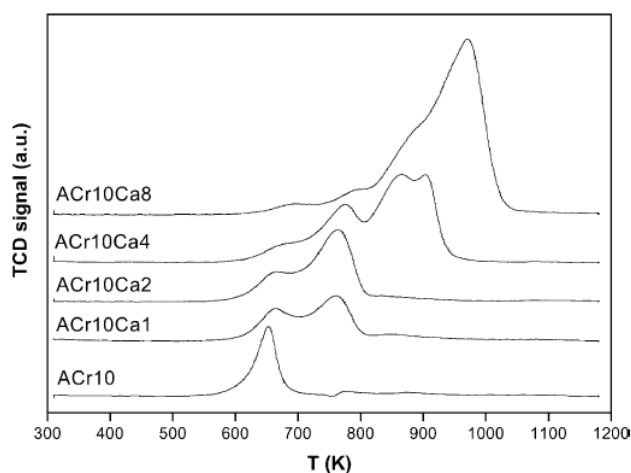


Fonte: Neri *et al.*, 2004

Quando testado na reação de desidrogenação oxidativa de isobutano, a atividade e a seletividade ao isobuteno mostram um aumento com baixo teor de álcalis, seguido por um declínio mais acentuado. Uma relação linear é obtida quando a taxa de formação e a seletividade ao isobuteno são plotadas versus a concentração de sítios ativos de  $\text{Cr}^{6+}$  dispersos obtidos da capturação de  $\text{H}_2$  a baixa temperatura em experimentos de TPR, mostrado na Figura 27 (NERI *et al.*, 2004).

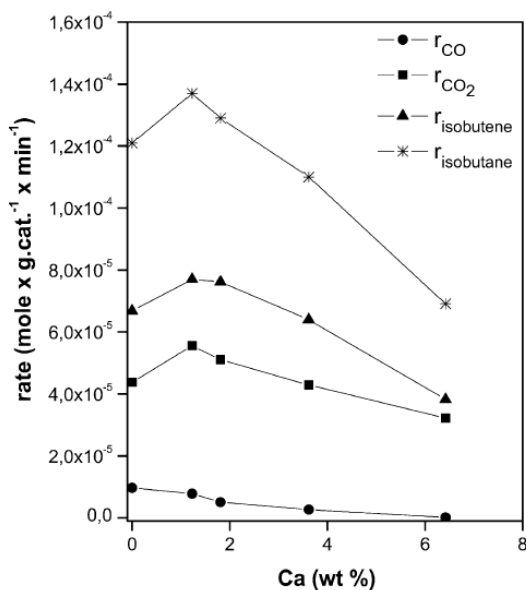
Neri *et al.* (2004) conclui que o Ca desempenha papéis diferentes na reação de desidrogenação oxidativa do isobutano: (1) Cargas de cálcio até 2% em peso, aumentam a quantidade de espécies de  $\text{Cr}^{6+}$  dispersas às custas das espécies de  $\text{Cr}^{3+}$ , aprimorando a atividade catalítica em catalisadores promovidos com Ca de baixa carga. (2) diminui a acidez e aumenta a basicidade dos catalisadores de Cr. Consequentemente, o metal alcalino enfraquece a adsorção do isobuteno formado, facilitando sua dessorção como produto. Este efeito foi maximizado em baixas relações Ca/Cr, onde foi registrado um aumento de seletividade. (3) favorece a formação, em proporções mais elevadas de Ca/Cr, de espécies de cromato menos ativas e seletivas, afetando negativamente as propriedades catalíticas.

Figura 27 – Perfis TPR dos catalisadores não promovidos e promovidos com Ca



Fonte: Neri *et al.*, 2004

Figura 28 – Efeito da carga de Ca na atividade geral e na taxa de formação de produtos de oxidação



Fonte: Neri *et al.*, 2004

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVOS GERAIS**

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da adição de MA ou MAT nos catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas, aplicados à reação de desidrogenação do propano, utilizando o CO<sub>2</sub> como oxidante.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Como objetivo específico, o presente trabalho busca:

- Sintetizar catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas, obtidas pelos métodos hidrotérmico e de precipitação promovendo-os com MA ou MAT;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas, dos catalisadores sintetizados;
- Testar os catalisadores na reação de desidrogenação do propano, utilizando como oxidante o CO<sub>2</sub>.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados nos experimentos deste trabalho.

Tabela 4 – Lista dos reagentes utilizados

REAGENTE	FABRICANTE	PUREZA
Oxicloreto de zircônio	Alphatec	99,5%
Hidróxido de amônio	Sigma-Aldrich	28-30% NH <sub>3</sub>
Nitrato de zirconila	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de cromo	Sigma-Aldrich	99%
Ar sintético hospitalar	White Martins	21% O <sub>2</sub> + 79% N <sub>2</sub>
Nitrato de magnésio	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de cálcio	Synth	99%
Nitrato de sódio	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de potássio	SPECSOL	-
Hélio	White Martins	99%
Mistura H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	IBG	-
Nitrogênio	Air Liquide	99,999%
Dióxido de carbono	Air products	100%
Mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He	White Martins	10% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

Fonte: Acervo pessoal

### 4.1. SÍNTESE DOS SUPORTES

Neste estudo, optou-se por utilizar como suporte zircônias monoclinicas obtidas de duas formas: por precipitação e pelo método hidrotérmico, com fins de se obter óxidos de zircônia monoclinica com diferentes propriedades texturais, estruturais e superficiais.

#### 4.1.1. Preparação da zircônia pelo método do precipitado

A metodologia para a preparação da zircônia monoclinica pelo método de precipitação baseou-se no trabalho de Sohn e Ryu (1992).

Primeiramente, preparou-se uma solução de oxicloreto de zircônio 0,4 mol/L em água ultrapura e outra solução de hidróxido de amônio 6 mols/L. Na sequência, gotejou-se lentamente a solução de hidróxido de amônio sobre a solução de oxicloreto de zircônio, sob agitação constante, até a mistura atingir pH 11, em seguida o sistema foi mantido sob agitação por mais 3 horas.

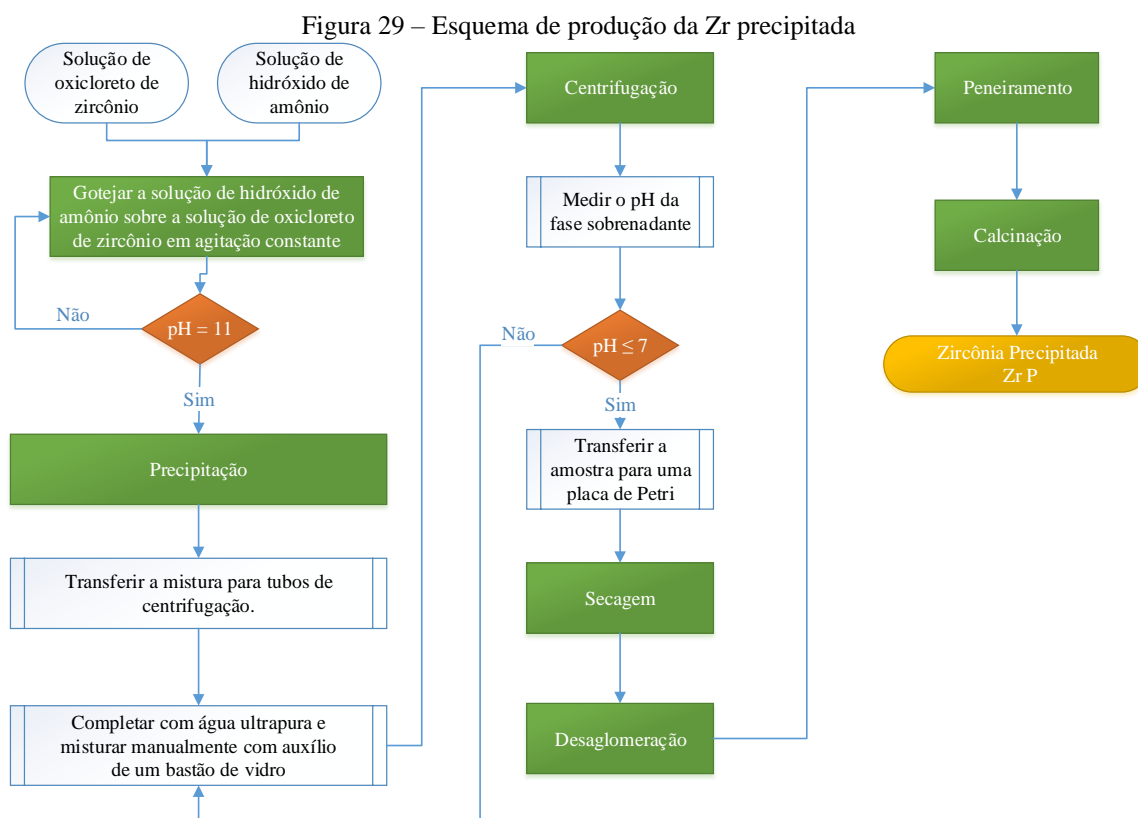
Após o processo de precipitação, efetuou-se a lavagem do material, transferindo-se toda a mistura (que continha duas fases) a tubos de centrifugação. Para a lavagem, adicionou-se água ultrapura ao material e misturou-se manualmente com auxílio de um bastão de vidro.

Centrifugou-se o material a 9000 rpm pelo tempo de 10 minutos. Após a centrifugação do material, mediu-se o pH da fase sobrenadante e repetiu-se o procedimento até que o pH do sobrenadante fosse igual 7.

Após atingir o valor do pH neutro, descartou-se o sobrenadante e transferiu-se a amostra para uma placa de Petri, o material foi seco em estufa por 12 horas a 105 °C.

Depois da secagem do material obtido, o mesmo foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e pistilo. O pó foi uniformizado através da passagem em peneira 35 mesh.

Após o peneiramento, calcinou-se a amostra em fluxo de aproximadamente 100 mL/min de ar sintético hospitalar a 900 °C, durante 4 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. A zircônia obtida pelo método de precipitação, ao final da calcinação, foi simbolizada por “P” na nomenclatura dos catalisadores.



Fonte: Acervo pessoal

Ao todo foram preparadas sete bateladas de suporte precipitado para que houvesse massa suficiente (aproximadamente 7g) para impregnação de cromo, MA e MAT. Para cada batelada calcinada realizou-se a difração de raios X a fim de verificar a formação da fase da estrutura cristalina da zircônia.

Após verificar a presença dos picos referentes à fase monoclinica da zircônia em  $2\theta = 24,2, 28,2, 31,4, 34,3, 41,5, 50,0, 53,0, 55,5$  e  $60,0^\circ$  (JCPDS 37-1484) em todas as bateladas, como mostrada na Figura 90 do apêndice A, misturaram-se fisicamente as bateladas, a qual novamente foi submetida a difração de raios X, para obter uma informação média da estrutura cristalina.

#### **4.1.2. Preparação da zircônia pelo método do hidrotérmico**

O método de preparação hidrotérmico escolhido para obter a zircônia monoclinica baseou-se no trabalho de Pereira (2018).

Primeiramente, preparou-se uma solução de nitrato de zirconila contendo 4,22 g do nitrato em 10mL de água ultrapura, e outra solução de hidróxido de amônio 6 mols/L. Adicionou-se a solução de nitrato de zirconila a um balão de fundo chato, mantendo-se a solução em agitação constante e gotejou-se lentamente 40 ml da solução de hidróxido de amônio sobre a solução de nitrato de zirconila. Após o término do gotejamento, manteve-se a agitação constante por um período de uma hora.

Depois desse período de tempo, transferiu-se a solução para um copo de Teflon 80 mL e colocou-se em uma autoclave de aço inox por 72 horas a  $180^\circ\text{C}$ .

Após o processo hidrotérmico, efetuou-se a lavagem do material, transferindo-se toda a mistura (que continha duas fases) a tubos de centrifugação. Para a lavagem, adicionou-se água ultrapura ao material e misturou-se manualmente com auxílio de um bastão de vidro.

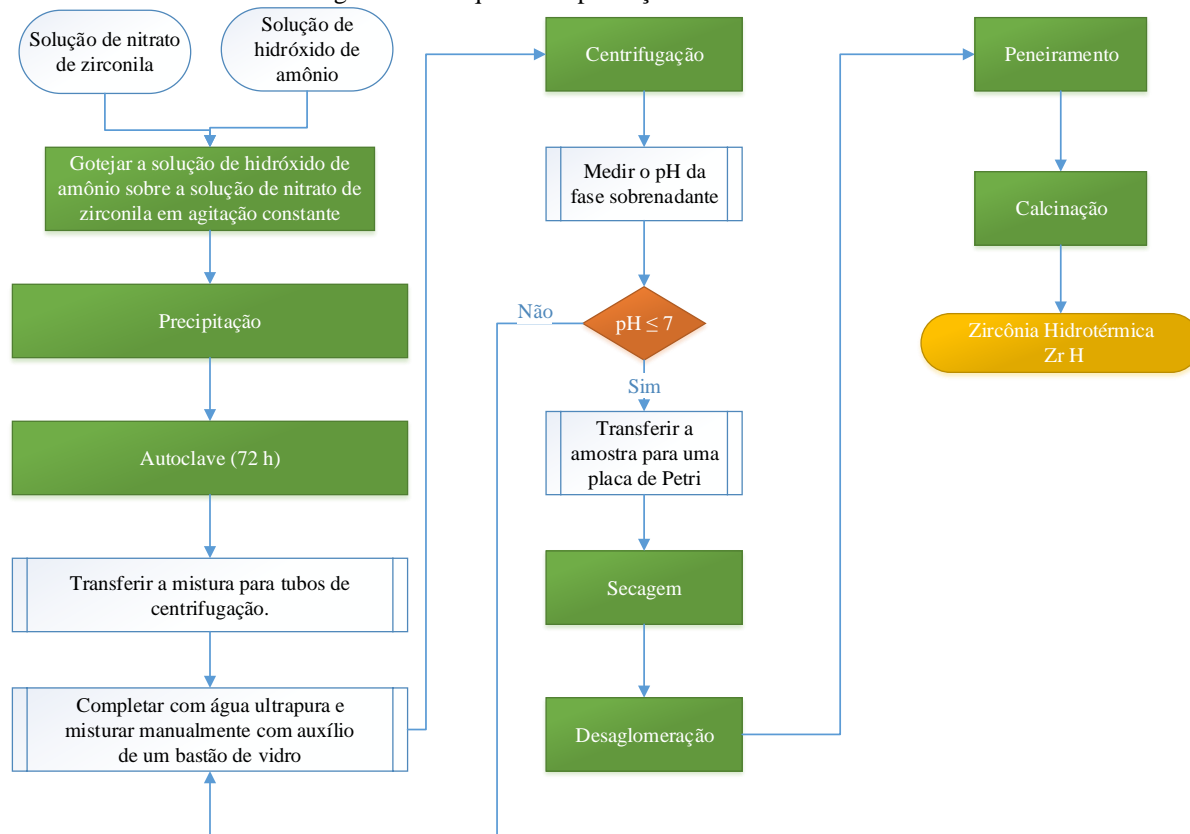
Centrifugou-se o material a 9000 rpm pelo tempo de 10 minutos. Após a centrifugação do material, mediu-se o pH da fase sobrenadante e repetiu-se o procedimento até que o pH do sobrenadante fosse igual 7. Após atingir o valor do pH, descartou-se o sobrenadante e transferiu-se a amostra para uma placa de Petri. O material foi seco em estufa 12 horas a  $105^\circ\text{C}$ .

Após a secagem do material obtido, o mesmo foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e pistilo. O pó foi uniformizado através da passagem em peneira 35 mesh.

Após o peneiramento, calcinou-se a amostra de zircônia em fluxo de aproximadamente 100 mL/min de ar sintético hospitalar a  $900^\circ\text{C}$ , por 4 horas, com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A zircônia obtida ao final da calcinação, pelo método hidrotérmico foi simbolizada por “H” na nomenclatura dos catalisadores.

Figura 30 – Esquema de produção da Zr hidrotérmica



Fonte: Acervo pessoal

Para a zircônia hidrotérmica, foram preparadas cinco bateladas para que houvesse massa suficiente (aproximadamente 7g), assim como no suporte precipitado. Para cada batelada calcinada realizou-se a difração de raios X a fim de verificar a fase da estrutura cristalina da zircônia.

Após verificar a presença dos picos referentes à fase monoclinica da zircônia, como mostrada na Figura 91 – DRX das amostras de zircônia hidrotérmica, do apêndice A, misturaram-se fisicamente as bateladas, conforme feito anteriormente, submetendo a mistura à difração de raios X, para obter uma informação média da estrutura cristalina.

#### 4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES DE CROMO SUPOSTOS NAS ZIRCÔNIAS MONOCLÍNICAS PROMOVIDOS COM MA OU MAT

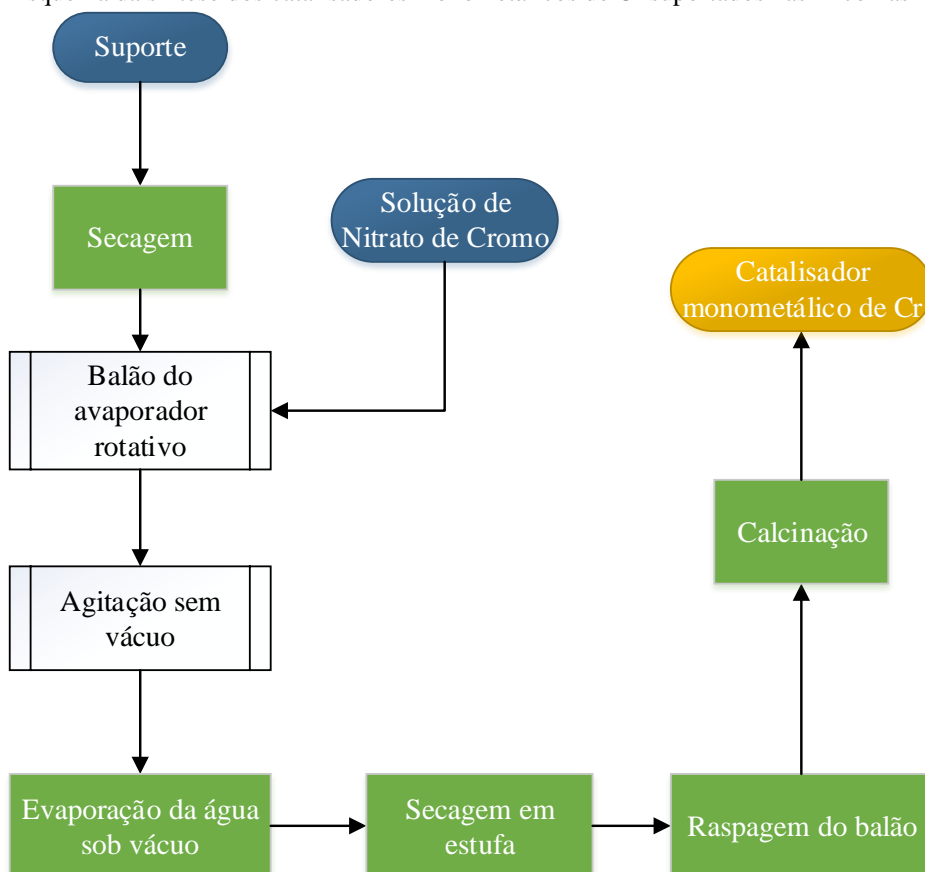
Foram preparados catalisadores suportados nas duas diferentes zircônias monoclinicas calcinadas, contendo 10% (m/m) de cromo. E, também, catalisadores de cromo promovidos com metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos.

Primeiramente secou-se a quantidade a ser utilizada de suporte (umas das diferentes zircônias) por 12 horas a 105 °C. Preparou-se uma solução (20 mL de água ultrapura para cada 1 g de suporte) com a quantidade necessária de precursor nitrato de cromo para se obter 10% (m/m) de cromo na massa final.

Adicionou-se a um balão conectado ao evaporador rotativo o suporte e a solução de nitrato de cromo, mantendo o sistema sob agitação por 30 minutos. Após a impregnação, ligou-se a bomba a vácuo (aproximadamente 675 mmHg) e o aquecimento do banho (95 °C). Depois da evaporação de toda a água, o balão foi levado em estufa, a 105 °C por 12 horas.

Com uma espátula de metal, cuidadosamente raspou-se as paredes internas do balão, retirando-se todo o material do interior do balão. Calcinaram-se os catalisadores a 700 °C durante 4 horas, sob fluxo de ar sintético hospitalar (100 mL/min) com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 31 – Esquema da síntese dos catalisadores monometálicos de Cr suportados nas zircônias monoclinicas

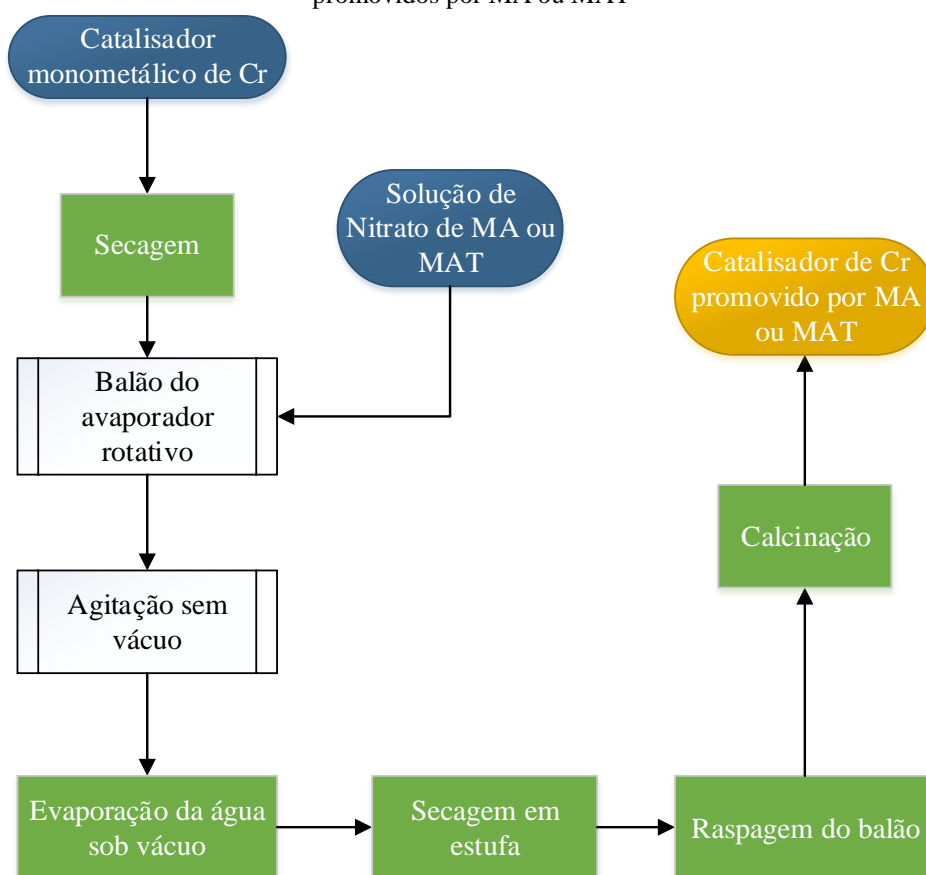


Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores promovidos passaram novamente pela mesma metodologia a fim de se impregnar 0,5% ou 1,0% (m/m) do metal alcalino ou alcalino terroso aos catalisadores monometálicos contendo 10% (m/m) de cromo.

Ao todo foram sintetizados 18 diferentes catalisadores para o desenvolvimento deste trabalho, sendo duas zircônias monoclinicas distintas utilizadas como suportes. A nomenclatura adotada foi 10Cr/S, onde 10% refere-se à carga de cromo e S o suporte, utilizando P para o suporte precipitado e H para o suporte hidrotérmico. Para os catalisadores promovidos com MA ou MAT, utilizou-se a seguinte nomenclatura: x%M-Cr/S, onde x refere-se à quantidade de MA ou MAT, M refere-se ao MA ou MAT utilizado, Cr/S indica qual suporte utilizado com cromo depositado.

Figura 32 – Esquema da síntese dos catalisadores monometálicos de Cr suportados nas zircônias monoclinicas promovidos por MA ou MAT



Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 5, apresenta as informações como nomenclatura utilizada para cada catalisador, bem como a carga metálica do óxido suportado (massa do metal do óxido/massa total do catalisador).

Tabela 5 – Nomenclatura e composição dos catalisadores sintetizados.

Nomenclatura	Suporte ZrO <sub>2</sub> monoclínicas	Composição	Carga metálica teórica (% m/m)	Razão molar MA ou MAT/Cr
10Cr/P	Precipitado	Cr/ZrO <sub>2</sub>	10% Cr	-
10Cr/H	Hidrotérmico			-
0,5% Na-Cr/P	Precipitado	Na-Cr/ZrO <sub>2</sub>	0,5% Na e 10% Cr	0,11
0,5% Na-Cr/H	Hidrotérmico			0,11
0,5% K-Cr/P	Precipitado	K-Cr/ZrO <sub>2</sub>	0,5% K e 10% Cr	0,07
0,5% K-Cr/H	Hidrotérmico			0,07
0,5% Mg-Cr/P	Precipitado	Mg-Cr/ZrO <sub>2</sub>	0,5% Mg e 10% Cr	0,11
0,5% Mg-Cr/H	Hidrotérmico			0,11
0,5% Ca-Cr/P	Precipitado	Ca-Cr/ZrO <sub>2</sub>	0,5% Ca e 10% Cr	0,07
0,5% Ca-Cr/H	Hidrotérmico			0,07
1,0% Na-Cr/P	Precipitado	Na-Cr/ZrO <sub>2</sub>	1,0% Na e 10% Cr	0,23
1,0% Na-Cr/H	Hidrotérmico			0,23
1,0% K-Cr/P	Precipitado	K-Cr/ZrO <sub>2</sub>	1,0% K e 10% Cr	0,13
1,0% K-Cr/H	Hidrotérmico			0,13
1,0% Mg-Cr/P	Precipitado	Mg-Cr/ZrO <sub>2</sub>	1,0% Mg e 10% Cr	0,21
1,0% Mg-Cr/H	Hidrotérmico			0,21
1,0% Ca-Cr/P	Precipitado	Ca-Cr/ZrO <sub>2</sub>	1,0% Ca e 10% Cr	0,13
1,0% Ca-Cr/H	Hidrotérmico			0,13

Fonte: Acervo pessoal

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

As amostras de catalisadores foram analisadas por DRX, através da emissão de fótons que, ao incidir sobre as estruturas cristalinas das amostras, causam difração em determinados ângulos, podendo determinar algumas características dos catalisadores, como a natureza, a estrutura, o tamanho e as diferentes fases cristalinas das espécies analisadas (SCHERRER: GESELL, 1918).

A análise foi realizada pelo método do pó em um difratômetro Rigaku Multiflex utilizando radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), com filtro de Ni, com passo de 0,02, corrente de 10  $\mu\text{A}$ , voltagem de 30 kV, velocidade de 2,0  $^\circ/\text{min}$ , utilizando detector Lynxeye (192 canais), fenda divergente de 0,2 mm, tempo de 0,1 s, *anti-air scattering screen* de 1 mm.

A partir dos resultados dos difratogramas das análises de DRX foram calculados os tamanhos aparente dos cristalitos das diferentes amostras sintetizadas, considerando a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração característico do material, por meio da equação de Scherrer (SCHERRER: GESELL, 1918) que é apresentada na equação a seguir:

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (9)$$

Onde: D se refere ao tamanho aparente do cristalito, k uma constante (igual a 0,9 para formas esféricas),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (1,542 Å para a radiação CuK $\alpha$  utilizada),  $\beta$  refere-se à largura à meia altura do pico de referência, em radianos e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (posição do pico de referência), em radianos.

Para caracterizar as zircônias foram utilizados os padrões JCPDS 37-1484 ( $2\theta = 24,2, 28,2, 31,4, 34,3, 41,5, 50,0, 53,0, 55,5$  e  $60,0^\circ$ ) para a fase monoclinica da zircônia e o padrão JCPDS 50-1089 ( $2\theta = 30,3, 35,4, 50,0$  e  $60,0^\circ$ ) para a fase tetragonal da zircônia, o padrão JCPDS 82-1484 ( $2\theta = 33,8$  e  $36,1^\circ$ ) para o óxido de cromo, para a fase de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em  $2\theta = 24,8, 32,8, 38,0$  e  $54,6^\circ$  (JCPDS 01-0622) ou cromo metálico em  $2\theta = 39,0, 45,0, 49,0, 56,0, 65,0$  e  $67,0^\circ$  (JCPDS 19-0323). A determinação da largura à meia altura no pico de referência foi obtida através do software Origin®, com auxílio da ferramenta *Fit Single Peak*.

#### 4.3.2. Área específica (BET)

A análise de área específica através da fisissorção de nitrogênio, permite determinar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, característica importante para a atividade catalítica (GARCIA, 2003; OLIVEIRA, 2013). A análise foi executada em um equipamento ASAP 2020, com pré-tratamento para desgaseificação através do aquecimento da amostra a 200°C por 2 horas, sob vácuo. Em seguida, a amostra é submetida à análise através da adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C (GARCIA, 2003).

O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) foi desenvolvido 1938 e é um modelo cinético-matemático, baseado na formação da monocamada adsorvida de um gás (N<sub>2</sub>) na superfície de um sólido seco a baixas pressões de vapor e na dessorção desse gás, conforme mostrado na equação 10 (GARCIA, 2003; PEREIRA, M. 2010).

A equação de BET (equação 10), determina o valor do volume na monocamada adsorvida (PEREIRA, M. 2010).

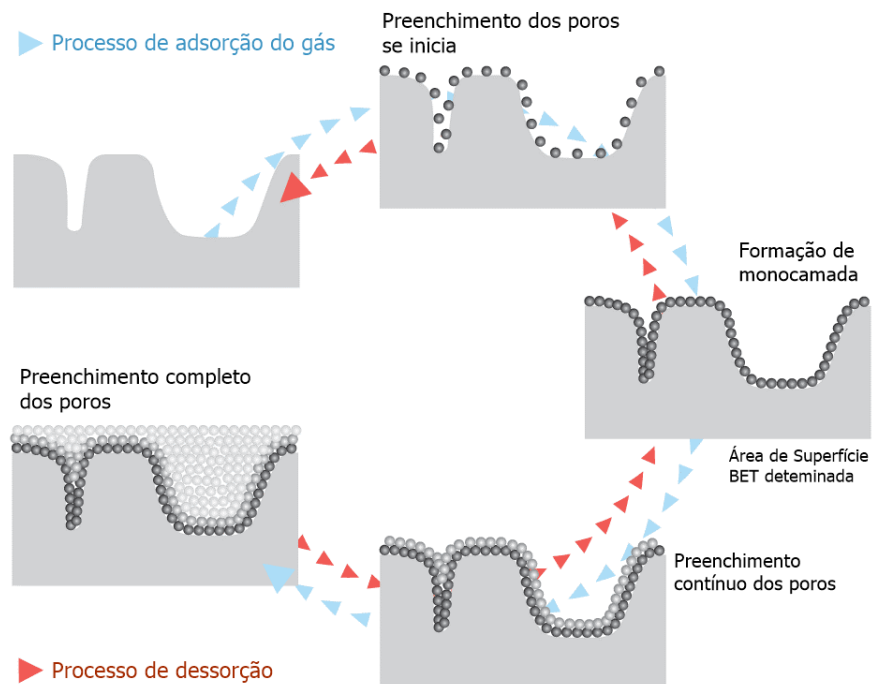
$$\frac{1}{V \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C - 1}{V_M C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (10)$$

Sendo V é o volume de gás adsorvido à pressão P, P<sub>0</sub> pressão de saturação do adsorvato à temperatura de análise; V<sub>M</sub> volume de gás adsorvido na monocamada e C uma constante do sistema.

Os valores de  $V_M$  e  $C$  podem ser encontrados através dos coeficientes linear e angular do gráfico  $\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$  versus  $\frac{P}{P_0}$ , onde  $\frac{1}{V_{MC}}$  e  $\frac{C-1}{V_{MC}}$  são os coeficientes linear e angular respectivamente (PEREIRA, 2003).

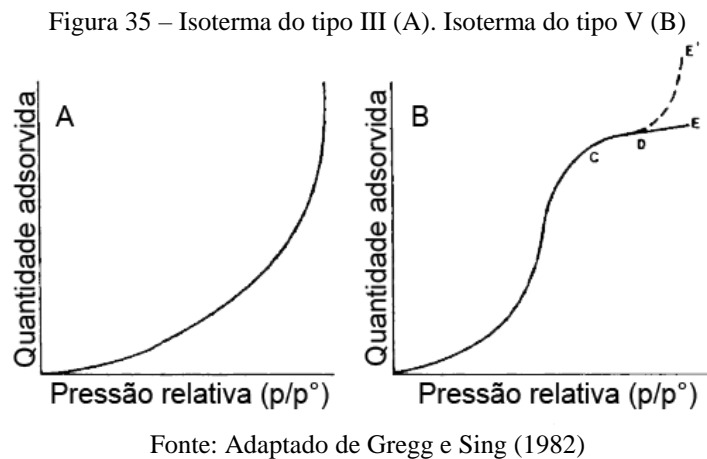
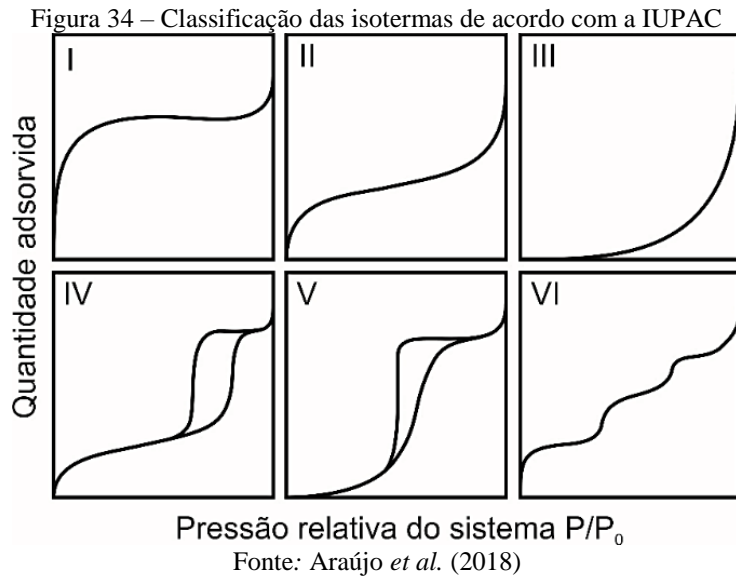
A Figura 33 apresenta o processo de adsorção e dessorção de um gás sobre uma superfície catalítica.

Figura 33 – Processo de adsorção e dessorção de um gás sobre a superfície catalítica



Fonte: Nanobusiness (2020)

Existem seis tipos de isotermas classificadas pela IUPAC (Figura 34), variando em função do efeito do tamanho do poro sobre a adsorção/dessorção física. O tipo I, é característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequena; as de tipo II são para sólidos não porosos ou macroporosos; as de tipo III aparecem quando existe a maior afinidade entre as moléculas de um gás do que pelo adsorvente; as do tipo IV apresentam histerese e são obtidas com adsorventes mesoporosos; as isotermas do tipo V podem aparecer com certos adsorventes porosos e as de tipo VI representam a adsorção da multicamada sobre a superfície não porosa uniforme (PEREIRA, 2010).

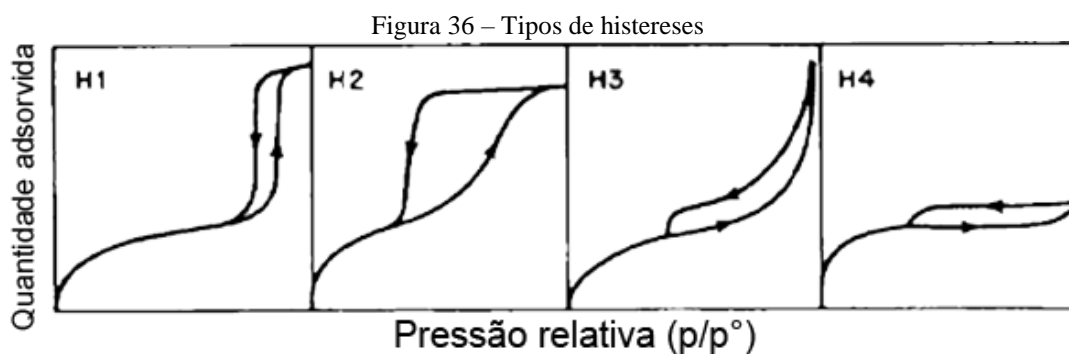


A figura 35, mostra a isoterma do tipo III (A) e do tipo V (B), essas isotermas são caracterizadas pela convexidade em direção ao eixo da abscissa, começando na origem (GREGG; SING, 1982). Na faixa de pressão relativa ( $p/p^\circ$ ) baixa, a forma da isotérmica do Tipo V é muito semelhante à do Tipo III e isso pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas (THOMMES *et al.*, 2015). Nas isotermas do tipo III, como presente na zircônia precipitada, a convexidade persiste ao longo de seu curso (GREGG; SING, 1982). Apresentam características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos (HOSTERT, 2013).

Ao passo que o tipo V de isoterma, encontrada na zircônia hidrotérmica, exibe um ponto de inflexão com pressão relativa bastante alta, muitas vezes aproximadamente 0,5 ou superior, de modo que a isoterma se curva e atinge um platô DE na região multicamadas da isotérmica, às vezes há uma região final para cima próxima à pressão de saturação (segmento DE') (GREGG; SING, 1982). Essa característica típica de sólidos mesoporosos, apresentando

histereses de mono e multicamada seguida por condensação capilar durante a dessorção (KAJAMA *et al.*, 2015). Os patamares indicam a condensação capilar, correspondente ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido (HOSTERT, 2013).

Em  $p/p^\circ$  mais alto, o agrupamento molecular é seguido pelo preenchimento dos poros. Isotermas do Tipo V são observadas para adsorção de água em adsorventes microporosos e mesoporosos hidrofóbicos (THOMMES *et al.*, 2015).



Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982)

A Figura 36 apresenta diversos tipos de histereses. O tipo H1 é caracterizado por dois ramos da isoterma, quase paralelos (HOSTERT, 2013) e são frequentemente relacionados a aglomerados ou compactos de partículas esféricas de tamanho e matriz razoavelmente uniformes (GREGG; SING, 1982).

Histereses do tipo H2 aparecem quando a distribuição do tamanho e formato dos poros não é bem definida (GREGG; SING, 1982). Sua característica é praticamente vertical e está associado a poros com gargalo estreito e corpo largo, tipo “garrafa” (HOSTERT, 2013).

Os tipos H3 e H4 de histereses que estão relacionados a adsorventes com poros em forma de fenda formados entre as partículas semelhantes a placas (no caso de H3) (GREGG; SING, 1982). O tipo H3 é caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical  $p/p^\circ = 1$ , entretanto, o tipo H4 é representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos. (HOSTERT, 2013). O caráter isotérmico Tipo I associado a H4 é, obviamente, indicativo de microporosidade (GREGG; SING, 1982).

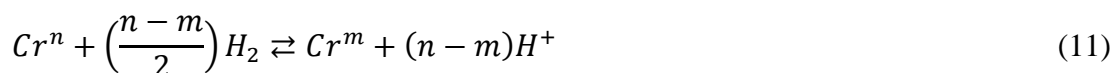
O método de BJH (Barrett, Joyner e Halenda) é utilizado para calcular distribuições de tamanho de poros a partir de isotermas experimentais usando o modelo Kelvin de preenchimento de poro. Aplica-se apenas à faixa de tamanho de mesoporos e pequenos macroporos, foi utilizada a  $p/p^\circ = 0,97$  para calcular o volume de poros (MICROMERITICS, 2021).

### 4.3.3. Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

A Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>) consiste na redução de espécies de óxidos metálicos através de um fluxo contínuo de hidrogênio, com aumento controlado de temperatura. Avaliando-se a qual temperatura as espécies presentes nas amostras são reduzidas (posição do pico de redução), e através de um banco de dados da literatura é possível identificá-las e inferir a quantidade de espécies que se reduziriam durante o processo.

As análises foram realizadas no equipamento AutoChem II 2920, com massa aproximadamente 50mg das amostras. As amostras foram pré-tratadas sob fluxo de He (30 mL/min; taxa de aquecimento de 40 °C/min) até a temperatura de 200 °C, mantendo-se neste patamar por duas horas, com a finalidade de remover qualquer umidade presente na amostra. Logo após, as amostras foram resfriadas até aproximadamente 50 °C e aquecidas novamente a 900 °C sob uma taxa de 10 °C/min e fluxo de 30 mL/min da mistura gasosa 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Com base na calibração feita com o padrão óxido de prata, é possível fazer uma quantificação do consumo de H<sub>2</sub> e, portanto, da quantidade reduzida de uma determinada espécie na forma de óxido em determinado intervalo de temperatura. A partir da integração da curva, podemos obter o consumo do H<sub>2</sub> e calcular a quantidade de espécies Cr<sup>+6</sup> reduzidas a Cr<sup>+3</sup>, utilizando-se a equação 11 (OLIVEIRA, 2014; PEREIRA, 2018):



Como as espécies na sua forma oxidada possuem valor 'n=6' e na forma reduzida 'm=3', para cada mol de Cr<sup>+6</sup> reduzido são consumidos 3/2 mols de H<sub>2</sub>.

Para a zircônia, a partir da integração da curva, podemos calcular o consumo de H<sub>2</sub>, entretanto a zircônia requer uma temperatura altíssima para redução para a fase metálica, portanto praticamente irreduzível.

Conhecendo-se a massa teórica inicial da amostra e as massas moleculares de Cr, podemos calcular a porcentagem das espécies reduzidas da amostra, conforme mostra a equação 12.

$$\%_{\text{reduzida}} = m_{\text{reduzida}}/m_{\text{teórica inicial}} \quad (12)$$

#### 4.3.4. Dessorção de CO<sub>2</sub> à Temperatura Programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

As caracterizações de sítios básicos foram realizadas pela TPD-CO<sub>2</sub>, diferentes temperaturas de dessorção caracterizam sítios de forças distintas.

A dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>) busca avaliar a existência e força de sítios básicos na superfície de sólidos. A molécula de CO<sub>2</sub> é conhecidamente ácida, ocorrendo sua adsorção em sítios básicos. À medida que tais sítios com CO<sub>2</sub> adsorvido são expostos ao aumento de temperatura sob o fluxo de um gás inerte, ocorre a dessorção dessas espécies. Conforme o volume de CO<sub>2</sub> dessorvido e a temperatura necessária para tal adsorção, pode-se inferir sobre a quantidade e força dos sítios básicos presentes nas amostras.

As análises foram realizadas no equipamento AutoChem II 2920 com 100 mg de amostra, submetidas a um pré-tratamento sob fluxo de N<sub>2</sub> (30 mL/min) e aquecidas a 600 °C (40 °C/min), mantendo-se a temperatura por uma hora, com a finalidade de remover qualquer umidade presente na amostra. Na sequência, a amostra pré-tratada foi resfriada até 50 °C e submetida um fluxo de CO<sub>2</sub> de 30 mL/min, por 2 h, de modo a garantir a adsorção do CO<sub>2</sub>. Após etapa de quimissorção, o sistema foi purgado com fluxo de N<sub>2</sub> por 30 minutos para remover o CO<sub>2</sub> fissorvido, então a amostra foi aquecida novamente até a temperatura de 900 °C sob uma taxa de 10°C/min sob fluxo de 30 mL/min de N<sub>2</sub> (AZZOUZ *et al.*, 2004; ALMERINDO, 2010).

Com base em uma calibração feita com pulso de CO<sub>2</sub> no equipamento, é possível definir a quantidade de gás adsorvido na amostra, quantificando assim os sítios básicos do catalisador, considerando a adsorção de cada molécula em um sítio único.

#### 4.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a análise, a amostra de catalisador após a reação de estabilidade foi transferida para uma microbalança da Shimadzu DTG-60. O sistema foi aquecido até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético a 50 mL/min.

A TGA através da variação de massa das amostras em função da temperatura e do tempo, permitir determinar propriedades dos materiais, como estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza e decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, temperatura ideal de calcinação e transições de fase dos precursores. A derivada da análise termogravimétrica (DTGA) apresenta a faixa de temperatura em que ocorre uma determinada reação de decomposição (FERREIRA, 2009). No caso das amostras analisadas através da técnica tem-se por objetivo avaliar a formação de coque sobre os catalisadores.

Através da área do pico apresentado pela DTGA calcular a taxa de formação de carbono para os catalisadores.

#### 4.4. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de teste catalítico equipada com um cromatógrafo Agilent 7890A acoplado à saída de um reator tubular de quartzo. O cromatógrafo possui uma coluna capilar HP-PLOT/Q ligada ao detector TCD e uma coluna capilar HP-1 ligada ao detector FID para análise dos efluentes.

As condições adotadas para os testes catalíticos foram:

##### 1) Varredura de temperatura

- 100 mg de catalisador
- Fluxo total de 20 mL/min
- Razão CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> em 2:1 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 16,6 mL/min, CO<sub>2</sub> = 3,4 mL/min)
- $\tau = 36 \text{ mL/min.g}_{\text{cat}}$
- Temperatura: 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C
- Sem tratamento adicional do catalisador (ativação)

##### 2) Estabilidade por 300 minutos à temperatura constante.

- 100 mg de catalisador
- Fluxo total de 20 mL/min
- Razão CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> em 2:1 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 16,6 mL/min, CO<sub>2</sub> = 3,4 mL/min)
- $\tau = 36 \text{ mL/min.g}_{\text{cat}}$
- Temperatura: 650 °C
- Sem tratamento adicional do catalisador (ativação)

As equações para cálculo da conversão, seletividade e rendimento das reações utilizadas são:

- Conversão ( $X_{C_3H_8}$ ) de propano

$$X_{C_3H_8}(\%) = 100 \cdot \left( 1 - \frac{n^\circ \text{ de mols de } C_3H_8 \text{ na saída do reator}}{n^\circ \text{ de mols de } C_3H_8 \text{ alimentados}} \right) \quad (13)$$

- Conversão ( $X_{CO_2}$ ) de  $CO_2$

$$X_{CO_2}(\%) = 100 \cdot \left( 1 - \frac{n^\circ \text{ de mols de } CO_2 \text{ na saída do reator}}{n^\circ \text{ de mols de } CO_2 \text{ alimentados}} \right) \quad (14)$$

- Seletividade ( $S_{C_3H_6}$ ) de propeno

$$S_{C_3H_6}(\%) = 100 \cdot \left( \frac{n^\circ \text{ de mols de } C_3H_6 \text{ na saída do reator}}{n^\circ \text{ de mols de } C_3H_8 \text{ na entrada} - n^\circ \text{ de mols de } C_3H_8 \text{ na saída}} \right) \quad (15)$$

- Rendimento ( $Y_{C_3H_6}$ ) da reação em relação ao propeno

$$Y_{C_3H_6}(\%) = \frac{X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_6}}{100} \quad (16)$$

- Taxa de formação ( $r$ ) de propeno

$$r \left( \frac{\text{mol}}{s \cdot g_{\text{cromo}}} \right) = \frac{\text{Fluxo de moléculas de propeno formadas}}{\text{massa de cromo na amostra}} \quad (17)$$

A massa de metal ativo na amostra foi considerada a massa teórica de cromo presente na amostra estudada.

- Frequência de ciclos da reação (TOF)

$$TOF(s^{-1}) = \frac{\text{moléculas de propano convertidas}}{\text{número de sítios considerados ativos}} \quad (18)$$

O número de sítios considerados ativos foi considerado o número de átomos de cromo obtidos com base na massa teórica de cromo em cada amostra.

- Velocidade espacial horária (por massa);

$$\tau = \frac{\text{vazão de propano alimentado}}{\text{massa de catalisador}} \quad (19)$$

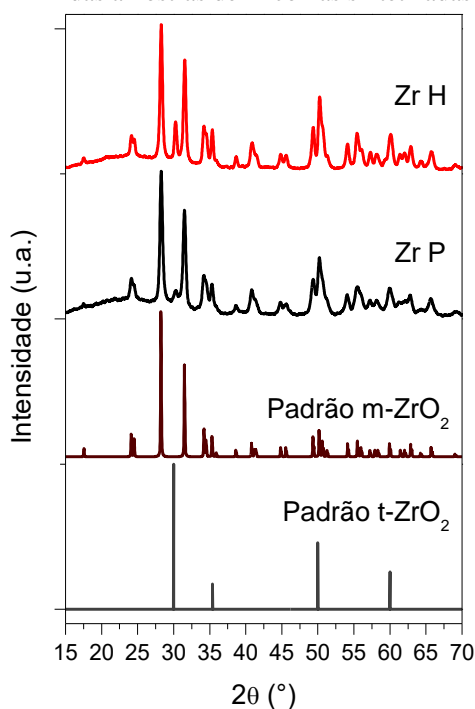
Por questões técnicas, as análises foram consideradas preliminares ou semiquantitativas devido à qualidade da separação do propeno de outros produtos no TCD, o que implica na repetição dos mesmos para maior confiabilidade dos resultados e conclusões.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. OS SUPORTES DE ZIRCÔNIAS SINTETIZADAS

Os difratogramas de raios X das amostras de zircônias sintetizadas e calcinadas (Figura 37) mostram picos característicos da fase monoclínica. Os picos referentes a fase tetragonal não ficaram bem evidenciados ( $2\theta = 30,3, 35,4, 50,0$  e  $60,0^\circ$  (JCPDS 50-1089)), indicando que a fase monoclínica é predominante.

Figura 37 – DRX das amostras de zircônias sintetizadas e calcinadas



Fonte: Acervo pessoal

Notoriamente, os picos da fase tetragonal não ficaram bem definidos para a Zr P, porém são mais pronunciados que na Zr H.

A partir da largura à meia altura do pico de difração principal em  $2\theta = 28,2^\circ$ , pode-se inferir o tamanho aparente de cristalito das zircônias sintetizadas. Os resultados estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Características dos suportes

Suporte ZrO <sub>2</sub>	Método de Preparação	Diâmetro aparente do cristalito (nm)	Área específica (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume médio dos poros (cm <sup>3</sup> /g <sub>cat</sub> )
Zr P	Precipitação	20	4,08	32,2	0,03
Zr H	Hidrotérmico	21	8,62	39,7	0,09

Fonte: Acervo pessoal

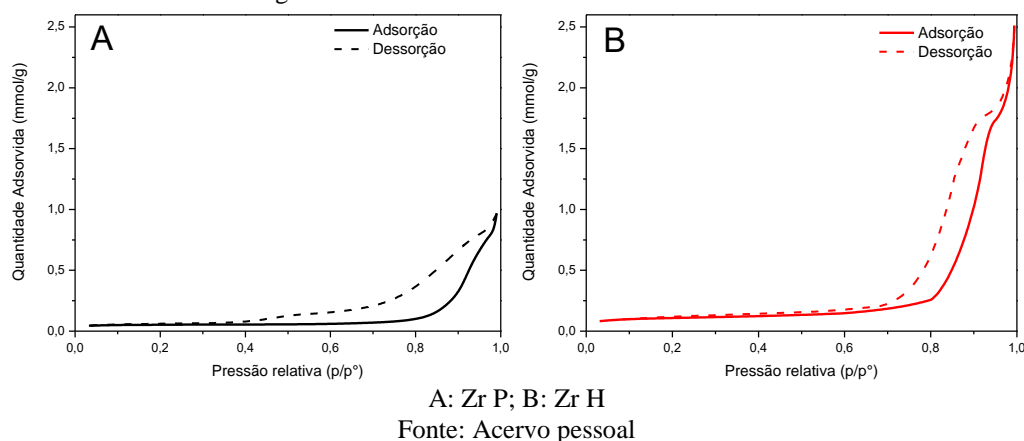
As condições aplicadas para produção das zircônias monoclinicas foram otimizadas por Pereira (2018) em trabalho anterior do grupo. Ambas as zircônias apresentam tamanhos de cristalitos aparentes muito semelhantes, embora fosse esperada a presença de menores cristalitos pelo método hidrotérmico, conforme Jung (2000). A razão do menor tamanho está ligada diretamente ao mecanismo de formação e crescimento das zircônias nas autoclaves, porém como a temperatura de calcinação para ambas as amostras é bastante alta (900°C), tende a sinterizar o material (JUNG, 2000), aumentando o tamanho dos cristalitos. Apesar disso, pode-se notar que Zr H apresenta mais que o dobro da área específica de Zr P, com poros um pouco maiores, mostrando que a textura das amostras é distinta.

A zircônia monoclinica produzida pelo método hidrotérmico apresenta o mesmo tamanho de cristalito da sintetizada por precipitação. Contudo, a área específica é duas vezes maior, na zircônia hidrotérmica do que na precipitada. Denardin (2016) relata que a Zr P é sensível à temperatura de calcinação, sendo sua área específica inversamente proporcional à temperatura. Neste estudo a zircônia calcinada a 800 °C apresentou área específica de 10,3 m<sup>2</sup>/g. As áreas de ambas as zircônias sintetizadas são baixas, o que é uma característica comum desses materiais. Áreas específicas semelhantes foram obtidas por diversos estudos: 10 m<sup>2</sup>/g (LETICHEVSKY, 2004), 14 m<sup>2</sup>/g (CAMPOS, 1993), 16 m<sup>2</sup>/g (BRUM, 2010), 16,9 m<sup>2</sup>/g (BELLIDO, 2008), 19,99 m<sup>2</sup>/g (PIERRI *et al.*, 2005), 22,7 m<sup>2</sup>/g (XIE *et al.*, 2019).

Os valores de diâmetro médio dos poros apresentados na Tabela 6, indicam a formação de mesoporos, pois se inserem na classificação para materiais mesoporosos que variam entre 20 e 500 Å, caso os poros tivessem tamanhos menores que 20 Å, seriam considerados microporos e acima de 500 Å, macroporos (GREGG; SING, 1982).

A Figura 38 apresentam as isotermas de adsorção das zircônias monoclinicas, a Zr P apresenta isoterma do tipo III e a Zr H apresenta o tipo V para isotermas (GREGG; SING, 1982).

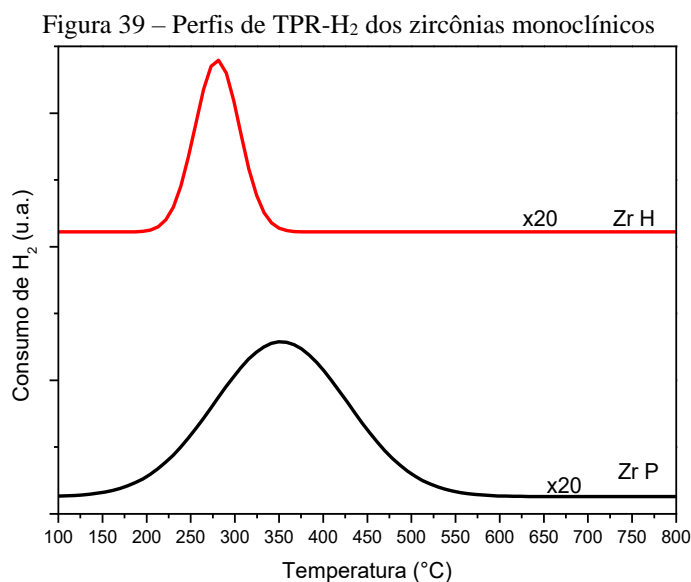
Figura 38 – Isotermas das zircônias monoclinicas



A histerese do tipo H1 é encontrada na zircônia hidrotérmica, onde é possível observar dois ramos da isoterma, quase paralelos, podendo ser associado a materiais porosos mais uniformes, devido não ser perfeitamente paralelos entre si (GREGG; SING, 1982). No entanto, esse tipo de histerese também é encontrado em redes de poros do tipo “tinteiro”, onde a largura da distribuição do tamanho do gargalo é semelhante à largura da distribuição do tamanho dos poros/cavidades (THOMMES *et al.*, 2015).

Já a zircônia precipitada apresenta a histerese do tipo H3, podendo ser observado próximo a  $p/p^\circ = 1$ , dois ramos assintóticos, relativamente verticais, característicos de uma morfologia de agregados não rígidos de partícula em forma de placa, originando poros em fenda (GREGG; SING, 1982). O limite inferior do ramo de dessorção está normalmente localizado na pressão reduzida induzidos por cavitação. Os loops deste tipo são característicos de agregados não rígidos de partículas tipo placa, mas também se a rede de poros consistir em macroporos que não estão completamente preenchidos com condensado de poro (THOMMES *et al.*, 2015).

Na Figura 39 são apresentados os perfis de redução das amostras de zircônias sintetizadas e calcinadas.



Fonte: Acervo pessoal

Ambas as zircônias monoclinicas apresentam baixo grau de redutibilidade. A zircônia hidrotérmica (H) tem um consumo de hidrogênio menor que a zircônia precipitada (P) (Figura 39 e Tabela 7), relacionado à diferente metodologia de síntese dos suportes, confirmando as diferentes texturas das amostras.

As zircônias, ao serem calcinadas em alta temperatura (900 °C), a fase monoclínica é estabilizada, pela força de estado de energia mais baixa que a fase tetragonal (JUNG, 2000). Nestas condições, entende-se que a estrutura desta zircônia monoclínica se torna um pouco mais maleável, permitindo ainda algum grau de redutibilidade após a calcinação.

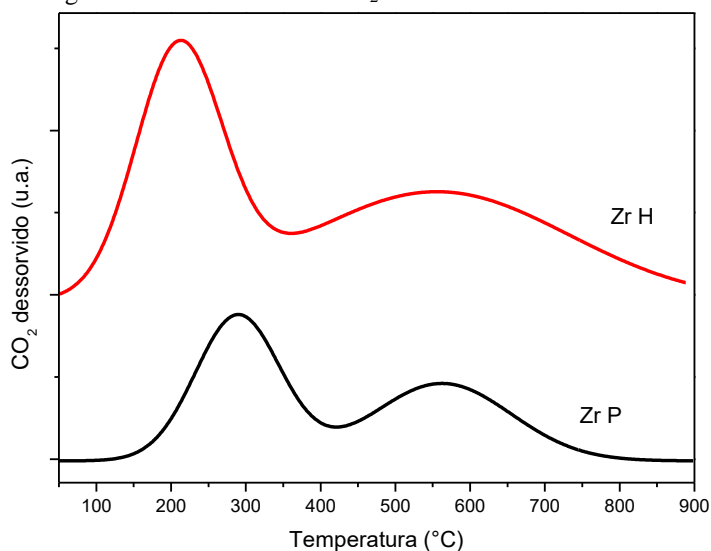
Tabela 7 – Consumo de H<sub>2</sub> na redução da massa dos suportes

Amostra	T máx (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (mol)
Zr P	350	7,5 x 10 <sup>-7</sup>
Zr H	280	2,8 x 10 <sup>-7</sup>

Fonte: Acervo pessoal

A Figura 40 apresenta os perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> nas zircônias monoclínicas.

Figura 40 – Perfis de TPD-CO<sub>2</sub> das zircônias monoclínicas



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que as zircônias monoclínicas apresentam perfis de TPD-CO<sub>2</sub> similares, com uma população considerável de sítios básicos fracos abaixo de 400 °C e a presença de sítios de forças moderadas a fortes, apontada pelo largo pico de dessorção desde 400 °C até 900 °C. Apesar da semelhança, é notório que a zircônia obtida pelo método hidrotérmico (Zr H) possui uma maior quantidade de sítios de menor basicidade, cuja dessorção de CO<sub>2</sub> ocorre próximo a 210 °C, enquanto os sítios básicos fracos da zircônia obtida pelo método de precipitação (Zr P) concentram a fraca dessorção de CO<sub>2</sub> em torno de 290 °C, conforme mostrado na Tabela 8.

Também é observada a presença de sítios básicos de força moderada, apontada pelo largo pico de dessorção desde 400 °C até 900 °C, para ambas as zircônias, porém a população destes sítios é consideravelmente superior para Zr H.

Os perfis de TPD-CO<sub>2</sub> encontrados na literatura mostram que o método de preparação e a fase da zircônia influenciam diretamente os perfis de dessorção de CO<sub>2</sub>, com picos de dessorção de CO<sub>2</sub> de sítios básicos fracos na região de 100 – 600°C. Conforme Gaspar *et al.* (2010) a fase monoclinica da zircônia apresenta maior capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> do que as fases amorfa e tetragonal. Para Akune *et al.* (2017), a temperatura no processo hidrotérmico de formação da zircônia modifica seu perfil, porém sem alterar a faixa de dessorção. Wang *et al.* (2017) e Li *et al.* (2020) também encontraram perfis semelhantes para a dessorção de CO<sub>2</sub> nas zircônias precipitadas.

A Tabela 8 apresenta a quantidade de sítios básicos nas duas regiões, dos perfis de dessorção de CO<sub>2</sub>, considerando o número de moléculas de CO<sub>2</sub> e uma adsorção em sítio único.

Tabela 8 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> para as zircônias monoclinicas

Amostra	Pico 1		Pico 2	
	Sítios/g <sub>cat</sub>	Temperatura (°C)	Sítios/g <sub>cat</sub>	Temperatura (°C)
Zr P	$7,75 \times 10^{19}$	289,3	$6,72 \times 10^{19}$	562,5
Zr H	$1,20 \times 10^{20}$	210,6	$1,65 \times 10^{20}$	555,6

Fonte: Acervo pessoal

Os resultados de TPD-CO<sub>2</sub> sugerem que o método hidrotérmico proporcionou a formação de cristalitos de ZrO<sub>2</sub> com fase monoclinica organizados de tal forma a serem capazes de adsorver CO<sub>2</sub> em maior quantidade e mais fracamente que a Zr P. Ou seja, Zr H apresenta mais sítios básicos disponíveis para quimissorção do CO<sub>2</sub> comparado a Zr P. Os cristalitos de ZrO<sub>2</sub> com fase monoclinica obtidos pelo método hidrotérmicos e por precipitação também possuem distintas propriedades texturais (formatos diferentes de poros) e áreas específicas (embora não seja alta, a área de Zr H é o dobro da Zr P), características eletrônicas distintas (são mais facilmente redutíveis, conforme pode ser visto na Tabela 7), as quais podem ser responsáveis pelos perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> desses materiais e, portanto, pelas suas propriedades acidobásicas.

As Figuras 41 e 42 mostram a atividade das zircônias monoclinicas na reação da DOP-CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, as linhas indicam a conversão e as colunas a seletividade aos produtos da reação.

Figura 41 – Atividade a diferentes temperaturas da zircônia monoclinica precipitada (Zr P) na reação DOP-CO<sub>2</sub>

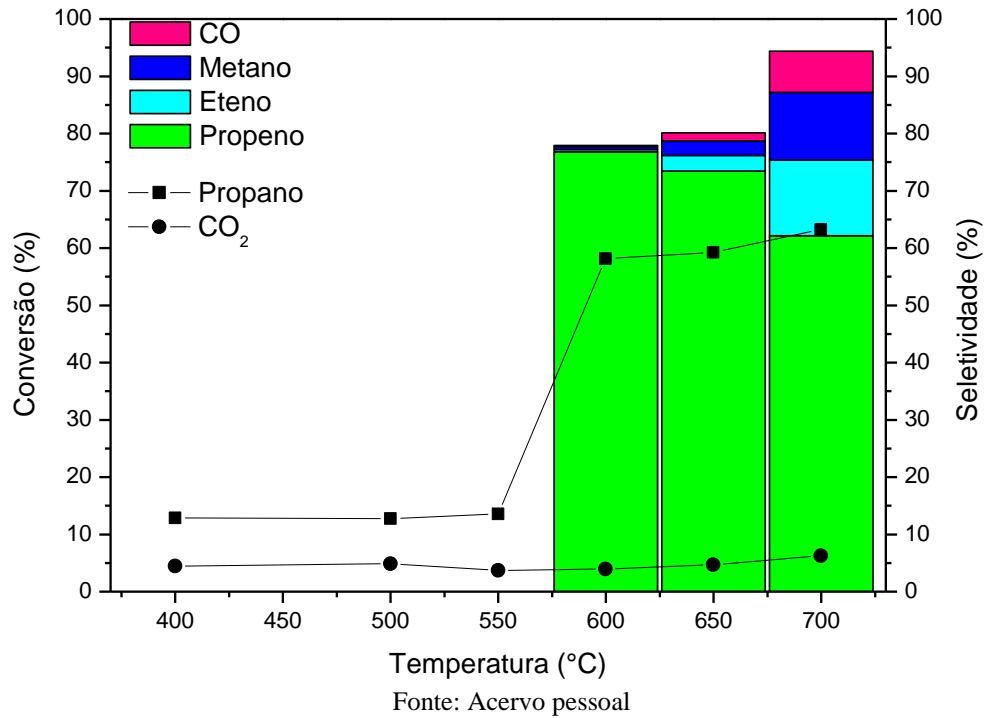
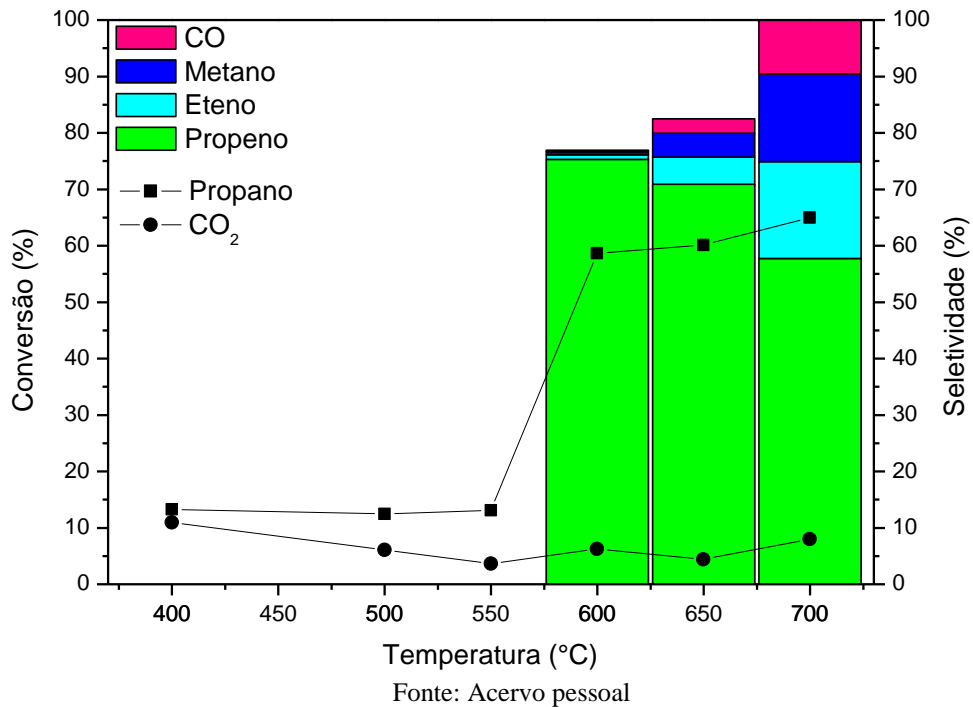


Figura 42 – Atividade a diferentes temperaturas da zircônia monoclinica hidrotérmica (Zr H) na reação DOP-CO<sub>2</sub>



A Tabela 9 apresenta os valores de conversão, seletividade e rendimento para reação de DOP-CO<sub>2</sub> para diferentes temperaturas.

Tabela 9 – Conversão de Propano ( $X_{C_3H_8}$ ) e  $CO_2$  ( $X_{CO_2}$ ), seletividade a Propeno ( $S_{C_3H_6}$ ), Eteno ( $S_{C_2H_4}$ ), Metano ( $S_{CH_4}$ ) e Monóxido de carbono ( $S_{CO}$ ) e rendimento a Propeno ( $Y_{C_3H_6}$ ) para atividade específica para os suportes zircônia monoclinica na reação de DOP- $CO_2$  a diferentes temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b>T</b> (°C)	<b><math>X_{C_3H_8}</math></b> (%)	<b><math>X_{CO_2}</math></b> (%)	<b><math>S_{C_3H_6}</math></b> (%)	<b><math>S_{C_2H_4}</math></b> (%)	<b><math>S_{CH_4}</math></b> (%)	<b><math>S_{CO}</math></b> (%)	<b><math>Y_{C_3H_6}</math></b> (%)
Zr P	600	58,1	3,9	76,8	0,4	0,5	0,2	44,7
	650	59,2	4,7	73,5	2,7	2,6	1,4	43,5
	700	63,3	6,3	62,1	13,3	11,8	7,2	39,3
Zr H	600	58,6	6,2	75,3	0,8	0,5	0,3	44,1
	650	60,1	4,4	70,9	4,8	4,3	2,5	42,6
	700	65,0	8,0	57,8	17,2	15,5	9,8	37,5

Fonte: Acervo pessoal

Notoriamente, ambas as zircônias monoclinicas apresentam valores próximos a 60% de conversão de propano a temperaturas superiores a 600°C, aumentando com a temperatura. Entretanto, a seletividade a propeno diminui com a temperatura, reafirmando os resultados já reportados por Oliveira (2014), Pereira (2018).

A zircônia hidrotérmica apresenta conversão de propano ligeiramente superior à da zircônia precipitada. Entretanto, a Zr P apresenta seletividades e rendimentos a propeno maiores que a Zr H. Resultados semelhantes também foram relatados por Pereira (2018) e Oliveira (2018).

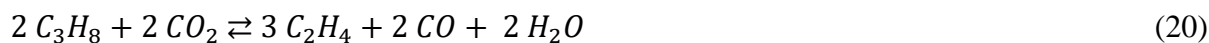
Na literatura encontram-se valores para a conversão do propano para a DOP- $CO_2$  de 5,6% (LI *et al.*, 2007), Otroshchenko *et al.* (2017) encontraram a 600 °C conversão em torno de 20% para a reação não oxidativa de propano; D'ippolito *et al.* (2008) encontraram atividade para a zircônia na DOP com  $O_2$  apenas em temperaturas superiores a 550 °C, atingindo em torno de 20% de conversão a 640 °C (máxima temperatura estudada).

Os valores apresentados pela literatura diferem-se principalmente na velocidade espacial horária: neste trabalho utilizou-se 36 mL/min.g<sub>cat</sub>; Li *et al.* (2007) utilizaram 2,5 mL/min.g<sub>cat</sub> para a DOP- $CO_2$ ; Otroshchenko *et al.* (2017) utilizaram uma variação de 3,3 a 2400 mL/min.g<sub>cat</sub> para a DP; D'ippolito *et al.* (2008) utilizaram 85,7 mL/min.g<sub>cat</sub> para a DOP- $O_2$ , além da velocidade espacial horária a proporção de  $CO_2:C_3H_8$  pode induzir uma melhora no rendimento de propeno e das olefinas totais (AL-SHAFEI *et al.*, 2021).

Nota-se, que, a conversão de  $CO_2$  acompanha a curva de conversão de propano até 700°C em baixa proporção, não evidenciando alta seletividade à reação DOP- $CO_2$  (Tabela 9), possivelmente em razão da concorrência do  $CO_2$  com o propano pela adsorção no sítio catalítico (SHISHIDO *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2014). Pela distribuição de produtos, as reações

secundárias (e mesmo em fase homogênea) vão se tornando mais evidentes. A partir de 600°C aparece uma significativa seletividade a etileno e a seletividade a propeno começa a diminuir.

Segundo a literatura (KRYLOV,1994; STOYANOVA, 2017) as reações de dupla substituição do propano e metano e a reação consecutiva do propeno para eteno (Equações 20 a 22) podem acontecer nessas temperaturas.



O catalisador apresentou relativamente baixas quantidades de CO com comportamento crescente como aumento da temperatura, também associado ao favorecimento das reações de reforma dos hidrocarbonetos mais do que da reação Shift (Equação 23), dada a baixa conversão do CO<sub>2</sub>.



As zircônias, após o teste de atividade apresentaram alteração na sua coloração, passando de brancas para pretas, indicando a possível deposição de coque na sua superfície.

Figura 43 – Zircônias antes e depois do teste de atividade



Zr P

Zr H

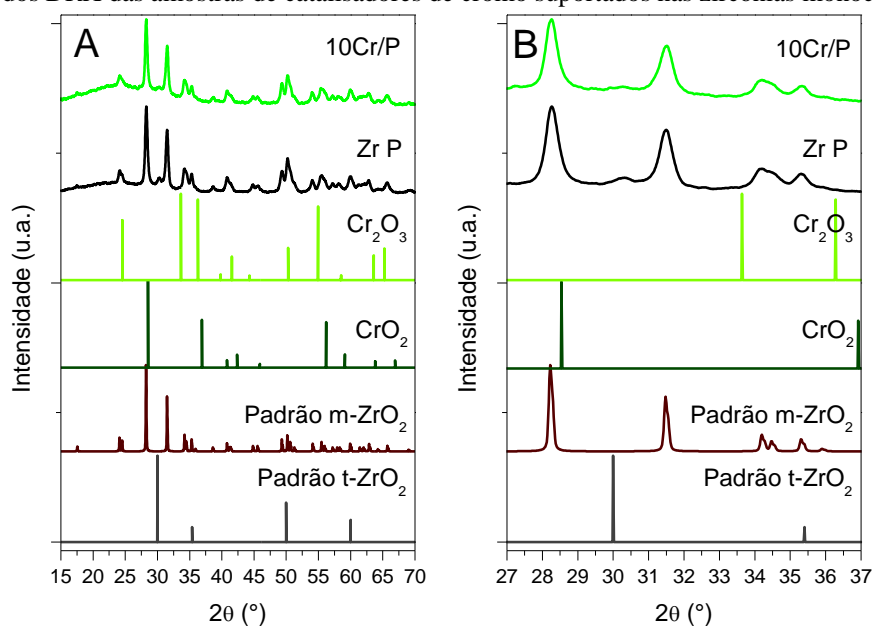
Fonte: Acervo pessoal

## 5.2. CATALISADORES DE CROMO SUPORTADOS NAS ZIRCÔNIAS MONOCLÍNICAS

### 5.2.1 Catalisadores de cromo

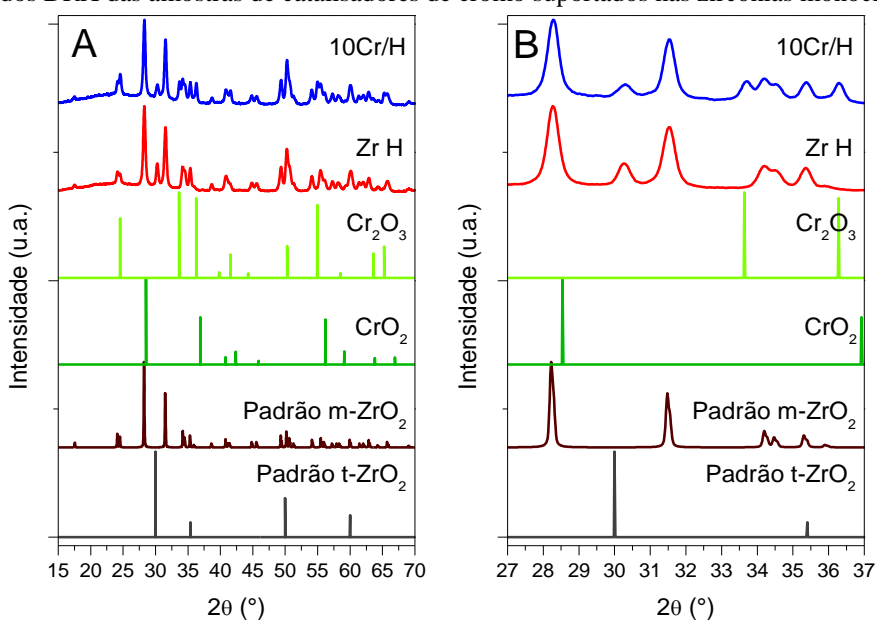
As figuras 44 e 45 apresentam os difratogramas de raios X dos catalisadores de cromo suportados nas duas zircônias monoclinicas, contendo 10%<sub>(m/m)</sub> de cromo, calcinados a 700 °C: 10Cr/P e 10Cr/H.

Figura 44 – A) DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P; B) Faixa estreita dos DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P



Fonte: Acervo pessoal

Figura 45 – A) DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H; B) Faixa estreita dos DRX das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H



Fonte: Acervo pessoal

Nas Figuras 44 e 45 à esquerda, estão os difratogramas completos dos catalisadores monometálicos 10Cr/P e 10Cr/H, e à direita uma faixa mais estreita onde se pode visualizar os picos característicos mais intensos dos óxidos presentes na amostra, sendo da zircônia monoclinica (os dois mais intensos (28,2 e 31,4°)), e do óxido de cromo ( $2\theta = 33,8$  e  $36,1^\circ$  (JCPDS. 82-1484)).

Para todas as amostras não foram observados picos referentes à fase de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  em  $2\theta = 24,8, 32,8, 38,0$  e  $54,6^\circ$  (JCPDS 01-0622) ou cromo metálico em  $2\theta = 39,0, 45,0, 49,0, 56,0, 65,0$  e  $67,0^\circ$  (JCPDS 19-0323), sugerindo que em todas as sínteses obteve-se uma boa dispersão das espécies de cromo sobre a superfície dos suportes. É possível perceber que a carga de cromo não afetou o grau de cristalinidade das zircônias.

O tamanho aparente do cristalito de zircônia e as propriedades texturais dos catalisadores monometálicos estão mostrados na Tabela 10. Pode-se notar que, a impregnação de cromo nos suportes de zircônias monoclinicas praticamente não altera o tamanho do cristalito das zircônias, sendo observado um aumento de apenas 1nm. Por outro lado, a adição de Cr reduz em torno de 40% as áreas específicas das zircônias, que já eram baixas, provavelmente devido ao acúmulo de óxidos de cromo no interior dos poros, o que pode levar às mudanças de forma e diâmetros.

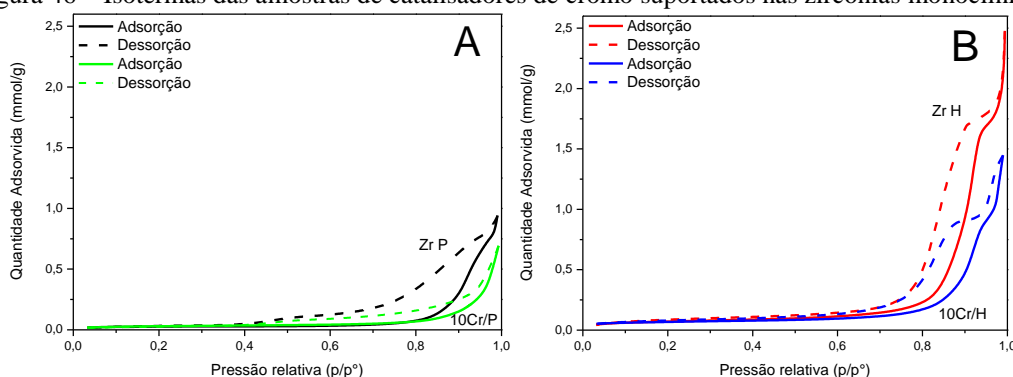
Tabela 10 – Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo

Catalisador	Diâmetro aparente do cristalito (nm)	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume médio dos poros ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ )
10Cr/P	21	2,40	40,0	0,02
10Cr/H	22	5,37	36,5	0,05

Fonte: Acervo pessoal

A Figura 46 apresenta as isotermas de adsorção dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias precipitada e hidrotérmica.

Figura 46 – Isotermas das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas



(A) Zircônia P (B) Zircônia H

Fonte: Acervo pessoal

Assim como as zircônias monoclinicas, os catalisadores de cromo suportados apresentam o mesmo tipo de isoterma para ambos, tipo III para a Zr P e 10Cr/P e tipo V para Zr H e 10Cr/H (GREGG; SING, 1982), confirmando que a impregnação não alterou as propriedades texturais dos suportes.

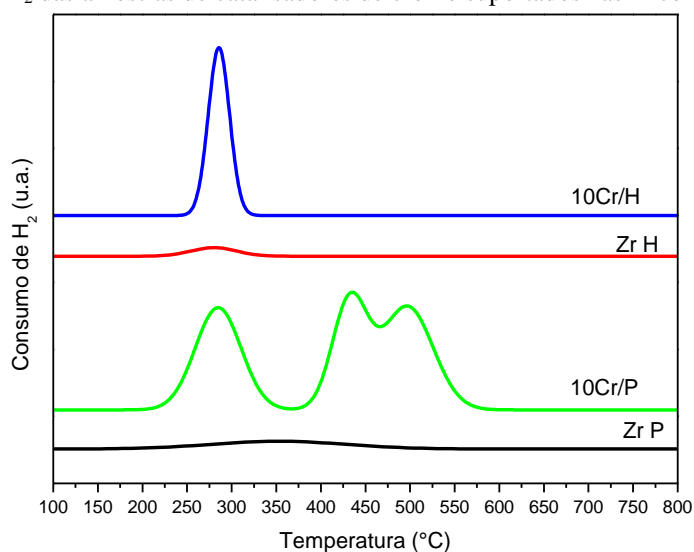
No entanto, observa-se que o volume de N<sub>2</sub> adsorvido cai consideravelmente, assim como a pressão relativa ( $p/p^\circ$ ) aumenta significativamente para os catalisadores de cromo em relação aos suportes, indicando a diminuição do volume dos poros (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001), o que fundamenta a perda de área específica pelo bloqueio parcial dos poros da zircônia.

O catalisador 10Cr/H também apresenta histerese do tipo H1, sendo caracterizada por dois ramos da isoterma, quase paralelos. Apesar da deformidade observada, altas pressões relativas  $p/p^\circ$  indicam que a adição de cromo uniformiza ainda mais o tamanho dos aglomerados rígidos de partículas esféricas desses materiais porosos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001) (THOMMES *et al.*, 2015).

O catalisador 10Cr/P também apresenta histerese do tipo H3, com dois ramos assintóticos relativamente verticais próximos a  $p/p^\circ = 1$ , porém causando menor deformidade nos poros em fenda, possivelmente em razão destas formas (GREGG; SING, 1982).

Os perfis de redução das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P são apresentados na Figura 47.

Figura 47 – Perfil TPR-H<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P



Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores monometálicos de cromo apresentam duas regiões de picos de redução características, conforme mostrado na Figura 47, onde o primeiro pico fica na região próxima a 280 – 285 °C e o segundo pico 460 – 530 °C.

Os picos de redução presentes entre 200 – 400 °C (ZHONG, 2015) ou entre 250 – 360 °C (HOANG; LIESKE, 2000; WU *et al.*, 2013) são atribuídos à redução de espécies de CrO<sub>3</sub> (Cr<sup>+6</sup>) a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>+3</sup>) (GRZYBOWSKA *et al.*, 1998; HOANG; LIESKE, 2000; WU *et al.*, 2013; ZHONG, 2015).

O último pico observado em alta temperatura (450 – 600 °C) está associado à redução de espécies dispersas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZHONG, 2015). Entretanto, segundo Węgrzyniak (2017) a origem desse pico é pouco esclarecida na literatura, podendo estar relacionado a redução das espécies Cr (VI) e Cr (V) para as espécies Cr (III) e/ou Cr (II), sendo essas duas formas de redução de espécies altamente oxidadas pouco distinguíveis por análises de TPR-H<sub>2</sub> (WĘGRZYNIAK, 2017).

O segundo pico é claramente percebido na amostra do catalisador 10Cr/P, não sendo notado no catalisador 10Cr/H. A impregnação de Cr na Zr H favoreceu a formação de óxidos Cr (VI) de fácil redução, enquanto a impregnação de Cr na Zr P favoreceu a formação de óxidos Cr (VI) e Cr (V) de mais difícil redução, possivelmente em razão das diferentes áreas e estrutura de poros desses materiais.

A Tabela 11 apresenta a quantidade de espécies de Cr reduzidas nas amostras dos catalisadores monometálicos de cromo nos dois suportes.

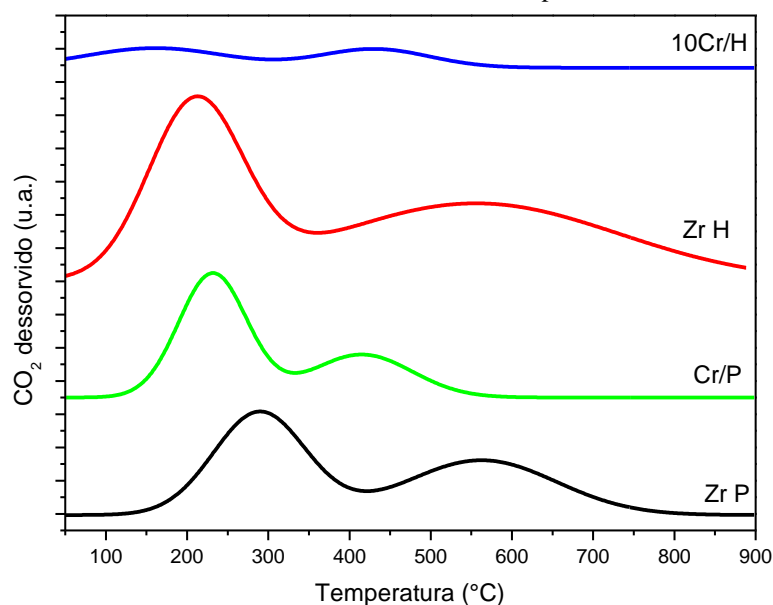
Tabela 11 – Porcentagem de Cr presente nas amostras de catalisadores monometálicos

Catalisador	Região 1			Região 2			Total
	T máx (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (mol/g <sub>cat</sub> )	% de Cr reduzido	T máx (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (mol/g <sub>cat</sub> )	% de Cr reduzido	
10Cr/P	284,8	6,56 x 10 <sup>-5</sup>	2,3	469,6	1,28 x 10 <sup>-4</sup>	8,1	10,4
10Cr/H	285,7	5,04 x 10 <sup>-5</sup>	1,7	-	-	-	1,7

Fonte: Acervo pessoal

Como mostrado nas Figuras 44 e 45 (DRX das amostras), a presença de CrO<sub>3</sub> é detectada pelo perfil de TPR-H<sub>2</sub> (Figura 47), podendo ser quantificada a porcentagem de Cr<sup>+6</sup> que foi reduzida a Cr<sup>+3</sup> através do primeiro pico, conforme mostra a Tabela 11. A formação de Cr<sup>+6</sup> foi favorecida na superfície do suporte Zr P, assim, como outras espécies redutíveis de Cr.

A Figura 48 apresenta os perfis de dessorção das análises de TPD-CO<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P.

Figura 48 – Perfil TPD-CO<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P

Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 12 apresenta o número de sítios para cada pico, considerando o número de moléculas de CO<sub>2</sub> e uma adsorção em sítio único.

Tabela 12 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P

Amostra	Pico 1		Pico 2	
	Sítios/g <sub>cat</sub> x 10 <sup>19</sup>	Temperatura (°C)	Sítios/g <sub>cat</sub> x 10 <sup>19</sup>	Temperatura (°C)
10Cr/P	7,29	231,6	3,73	415,0
10Cr/H	2,71	160,8	1,99	430,8

Fonte: Acervo pessoal

Verifica-se que a adição de 10% (m/m) Cr à Zr P causou uma redução da força dos sítios básicos desse suporte, passando a desorver o CO<sub>2</sub> a cerca de 230 °C e definindo uma população de sítios moderadamente fracos, desorvendo CO<sub>2</sub> a cerca de 415 °C.

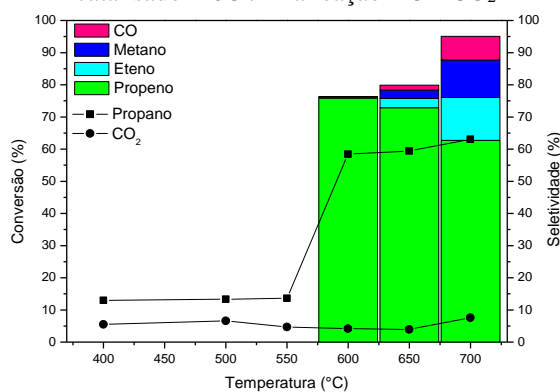
Por outro lado, a adição de 10% (m/m) Cr à Zr H causou uma considerável supressão dos sítios básicos da Zr H. Ainda que em baixas concentrações, foram constituídos sítios com características mais semelhantes àqueles do catalisador 10Cr/P: sítios fracos com desorção de CO<sub>2</sub> a 215 °C e uma distinta população de sítios moderadamente fracos, desorvendo CO<sub>2</sub> a cerca de 490 °C.

Pode-se notar uma densidade de sítios de ambos os tipos consideravelmente superior no catalisador 10CrP (Tabela 12), sendo quase o triplo da quantidade de sítios fracos e quase o dobro da quantidade de sítios moderadamente fortes obtidos para 10Cr/H, corroborando com

a possível formação de sítios relacionados à uma espécie formada entre Cr e Zr. Possivelmente, estes sítios são relacionados à uma espécie formada entre Cr (VI) e sítios básicos fracos de Zr-O-Zr, resultando em sítios básicos mais fortes do tipo Cr (IV) -O-Zr e entre Cr (III) e sítios básicos fracos de Zr-O-Zr, resultando em sítios básicos fracos do tipo Cr(III)-O-Zr, como observados anteriormente (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

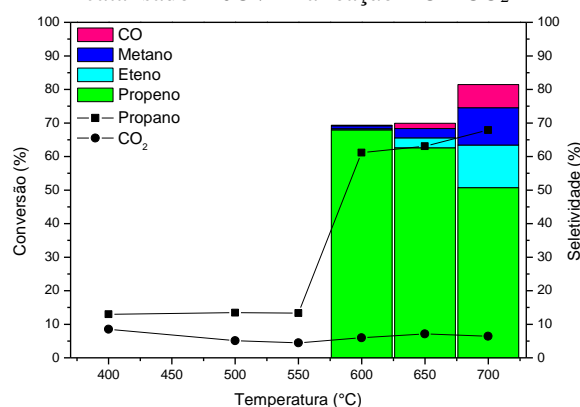
As Figuras 49 e 50 apresentam a conversão de propano e de CO<sub>2</sub>, a seletividade para propeno, eteno, metano e monóxido de carbono, para os catalisadores de cromo suportados nas duas zircônias monoclinicas, contendo 10%(m/m) de cromo, calcinados a 700 °C: 10Cr/P e 10Cr/H na reação de desidrogenação oxidativa do propano com CO<sub>2</sub>.

Figura 49 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 10Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

Figura 50 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 10Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 13 apresenta a conversão de propano e de CO<sub>2</sub>, a seletividade a propeno, a eteno, a metano e a monóxido de carbono, a formação de propeno, a atividade catalítica considerando a quantidade de massa total de cromo teórica do catalisador como sítios ativos e a frequência de ciclos de reação (TOF) considerando a quantidade de átomos total de cromo teórica do catalisador como sítios ativos, para os catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas na reação de DOP-CO<sub>2</sub>.

Tabela 13 – Conversão de propano e CO<sub>2</sub>, seletividades a propeno, a eteno, a metano e a CO, rendimentos a propeno, taxa de formação de propeno e frequência de ciclos de reação, dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas em diferentes temperaturas na DOP-CO<sub>2</sub>

Amostra	T (°C)	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> (%)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	Balanco	Y <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	r x 10 <sup>-5</sup> b (mol/s. g <sub>chromo</sub> )	TOF x 10 <sup>-3</sup> c (s <sup>-1</sup> )
								de carbono a (%)			
10Cr/P	600	58,5	4,2	75,9	0,4	-	0,1	23,6	44,3	4,51	3,09
	650	59,4	3,9	72,9	2,9	2,6	1,5	20,1	43,3	4,40	3,14
	700	63,0	7,6	62,7	13,4	11,6	7,4	4,9	39,5	4,02	3,33
10Cr/H	600	61,1	6,0	67,9	0,4	0,9	0,1	30,7	41,5	4,23	3,23
	650	63,1	7,1	62,6	2,9	2,8	1,5	30,2	39,5	4,02	3,34
	700	67,9	6,4	50,7	12,7	11,1	6,9	18,6	34,5	3,51	3,59

<sup>a</sup> balanço de carbono formação de etano, outros HCs não identificados e possível coque;

<sup>b</sup> taxa de formação de propeno (r) calculada com base no mol de propeno formado por unidade de tempo e por massa de cromo teórica presente nas amostras testadas;

<sup>c</sup> frequência de reação (TOF) calculada com base no número total teórico de átomos de cromo presente nas amostras testadas.

Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores de cromo apresentam comportamento semelhante entre si e aos respectivos suportes (Tabela 9): o catalisador 10Cr/H apresenta uma conversão de propano levemente superior ao catalisador 10Cr/P e ao suporte zircônia monoclinica hidrotérmica, com os maiores valores de TOF (Tabela 13), indicando a maior atividade deste catalisador. Todavia, a seletividade, a taxa de formação e o rendimento a propeno do catalisador 10Cr/P é levemente superior à do catalisador 10Cr/H até 650 °C. Nota-se ainda, um maior incremento da conversão de CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura para 700 °C. A conversão de CO<sub>2</sub> sobre 10Cr/H foi levemente superior entre 600 e 650 °C, mas isso não se refletiu em maior rendimento de propeno ou eteno. A conversão de CO<sub>2</sub> sinaliza que a desidrogenação do propano pela rota da DOP-CO<sub>2</sub> está ocorrendo, mas as baixas conversões indicam que a rota preferencial deve ser a desidrogenação catalítica

Na faixa de temperatura de atividade dos catalisadores na reação DOP-CO<sub>2</sub> (600 – 700 °C), é possível que ambos os sítios básicos do tipo Cr(IV)-O-Zr e sítios básicos fracos do tipo Cr(III)-O-Zr sejam ativos, conforme nos revela os TPD-CO<sub>2</sub> (Figura 48). Porém, as sutis diferenças entre os catalisadores podem encontrar alguma relação com a quantidade de espécies de cromo redutíveis, em número mais significativo no catalisador 10Cr/P (Tabela 11), assim como também sua maior densidade de sítios básicos (Tabela 12), que devem inibir as reações paralelas e formação de subprodutos. Observa-se que a formação de outros hidrocarbonetos e possivelmente coque é maior sobre 10Cr/H e diminui com a temperatura, principalmente para 10Cr/P a 700 °C.

Wu *et al.* (2013) reportaram valores para a conversão do propano na DOP-CO<sub>2</sub> a 550 °C sobre catalisadores do tipo 10Cr/Zr, utilizando velocidade espacial horária de 2,5 mL/min.g<sub>cat</sub>, na faixa de 33,6 a 53,3 %, dependendo do tipo da zircônia utilizada. Pereira (2018) encontrou valores próximos a 60% para temperatura de 725 °C na reação de DOP-CO<sub>2</sub> com condições semelhantes a reação deste trabalho. Oliveira (2014) reporta valores próximos a 40% para a DOP-CO<sub>2</sub> e valores próximos a 70% para DOP-O<sub>2</sub>, utilizando a mesma velocidade espacial horária de 2,5 mL/min.g<sub>cat</sub>.

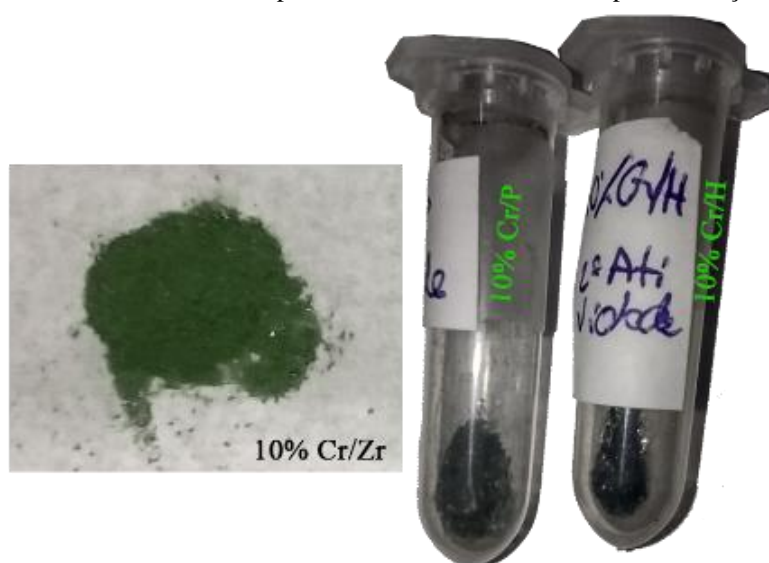
Nota-se que, apenas para o catalisador 10Cr/H, a formação de subprodutos foi reduzida em relação à Zr H. Embora a seletividade à DOP-CO<sub>2</sub> ainda seja baixa, é possível que os sítios básicos formados na estrutura da Zr H diminuam a concorrência do CO<sub>2</sub> com o propano pela adsorção no sítio catalítico e/ou diminuam a própria acidez dos sítios do catalisador 10Cr/P.

Ambos os catalisadores monometálicos de cromo apresentam valores para conversão e rendimento da reação de DOP-CO<sub>2</sub> próximos aos valores encontrados para os suportes,

entretanto, seria esperado que a adição de cromo a zircônia pudesse reduzir a taxa de formação de coque para a reação de DOP-CO<sub>2</sub>, conforme relatado por Pereira (2018). Porém, verificou-se qualitativamente que ambos os catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas apresentam alteração na coloração, passando de verde para pretos após a reação de atividade a diferentes temperaturas, indicando a possível deposição de coque na superfície.

A Figura 51 apresenta as imagens do catalisador fresco, antes da reação de atividade e após a reação de atividade.

Figura 51 – Catalisadores de cromo suportados em zircônia antes e depois da reação de atividade

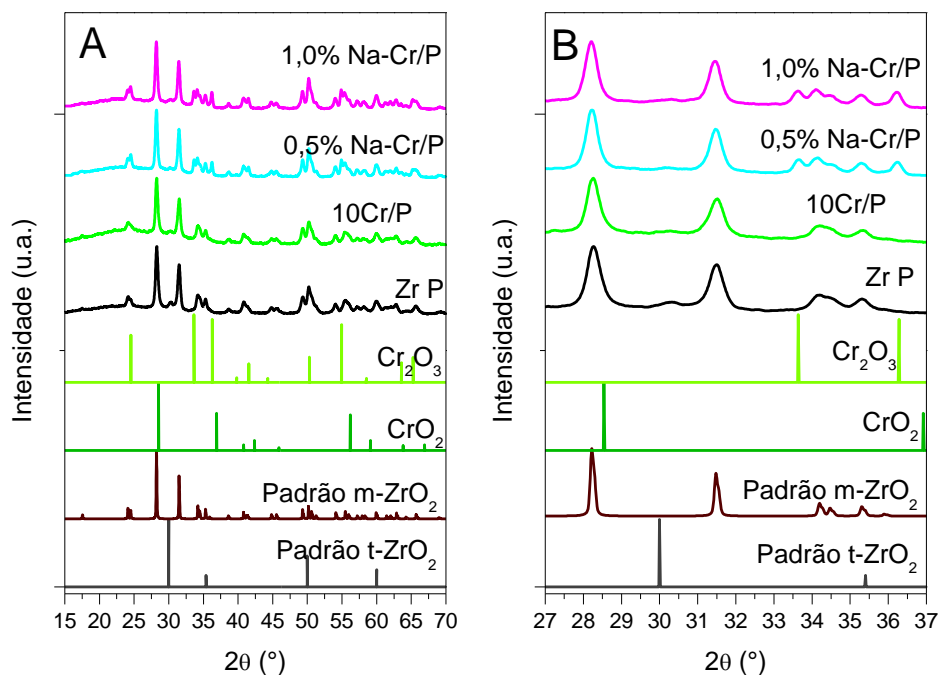


Fonte: Acervo Pessoal

### 5.2.2. Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com metais alcalinos (MA)

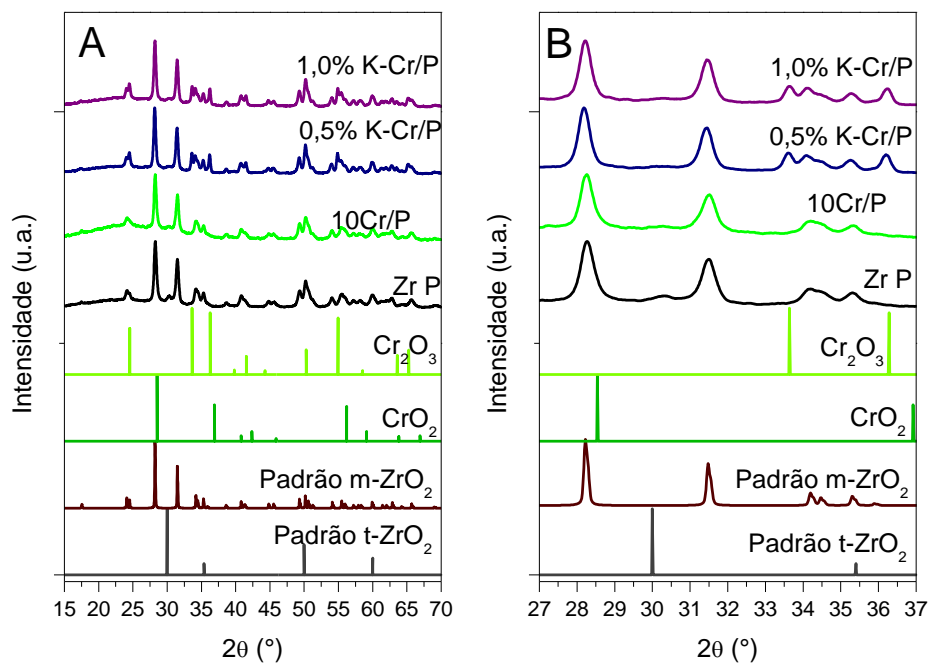
As Figuras de 52 a 55 apresentam os difratogramas de raios X dos catalisadores de cromo, suportados nas duas zircônias monoclinicas e promovido com MA. Todas as amostras contêm 0,5 ou 1,0%(m/m) de MA e 10%(m/m) de cromo e foram calcinadas a 700 °C.

Figura 52 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com sódio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da Figura 52-A



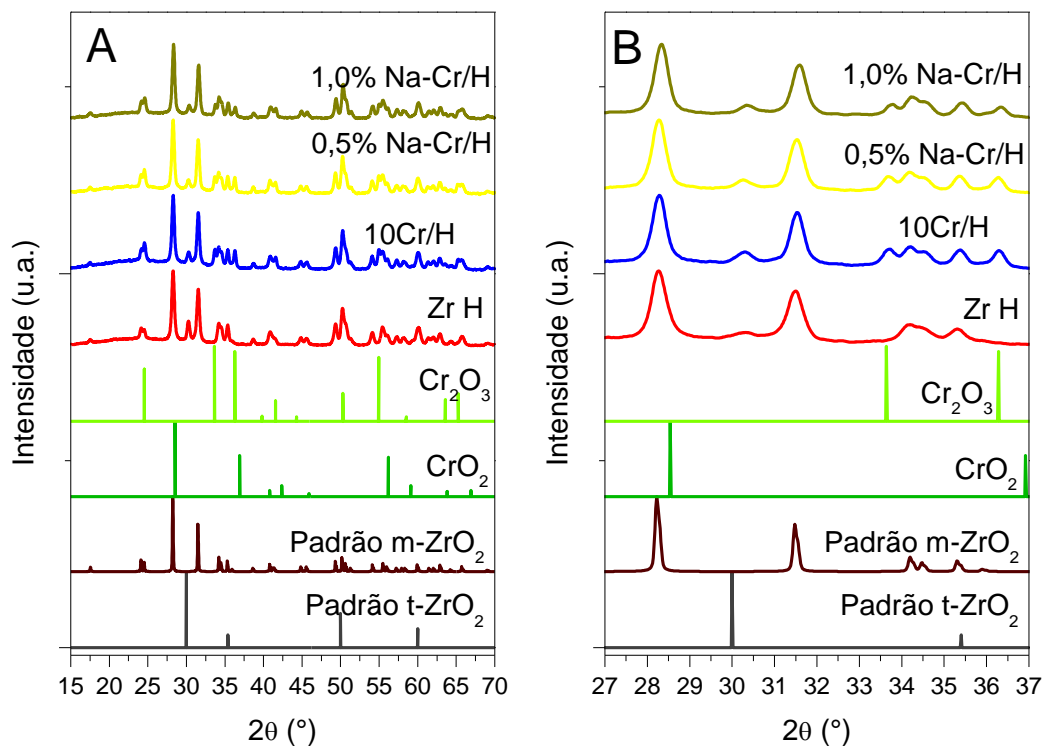
Fonte: Acervo pessoal

Figura 53 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com potássio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da Figura 53-A



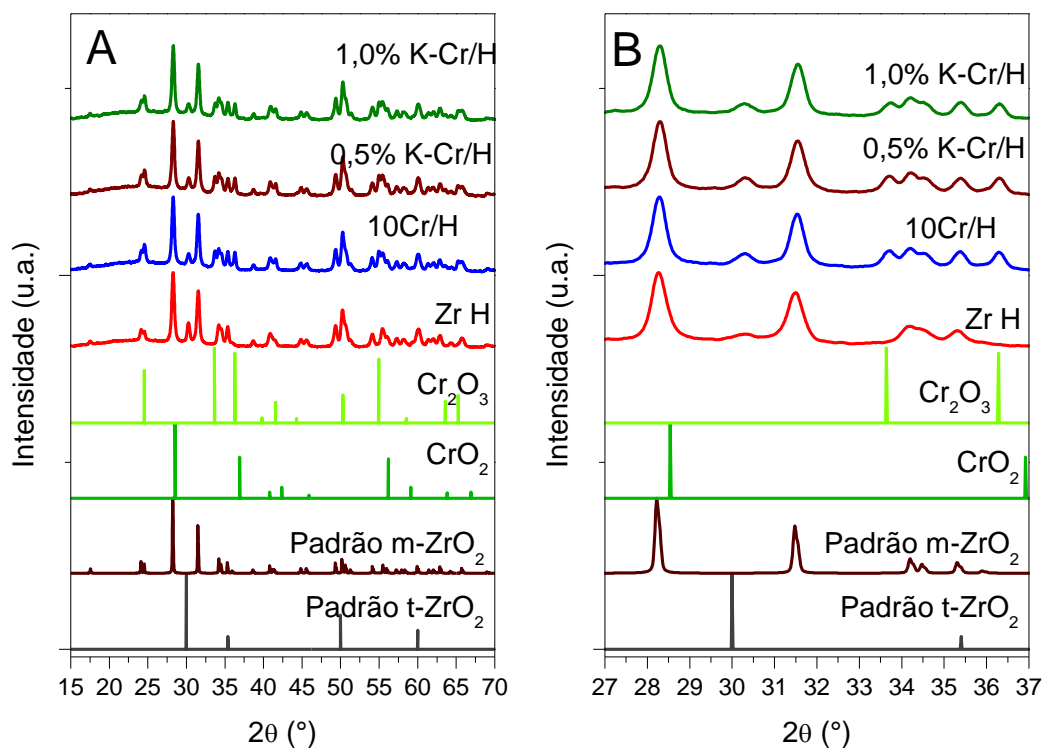
Fonte: Acervo pessoal

Figura 54 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com sódio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da Figura 54-A



Fonte: Acervo pessoal

Figura 55 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com potássio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da Figura 55-A



Fonte: Acervo pessoal

Nas Figuras de 52 a 55, estão apresentados os difratogramas dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MA, e à direita apresenta-se uma faixa mais estreita onde visualiza-se os picos característicos mais intensos dos óxidos presentes na amostra: da zircônia monoclinica (os dois mais intensos (28,2 e 31,4°)), e do óxido de cromo ( $2\theta = 33,8$  e  $36,1^\circ$  (JCPDS. 82-1484)).

Nota-se que a adição de MA não alterou a fase cristalina dos respectivos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas e não surgiram fases relacionadas aos óxidos dos MA promotores. Porém, pode-se observar a presença dos picos referentes ao  $\text{CrO}_2$  nos difratogramas dos catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H promovidos com sódio ou potássio, sinalizando uma maior cristalização do suporte com aglomeração e, possivelmente, sinterização dos óxidos de cromo.

Isso é confirmado pelo ligeiro aumento do diâmetro aparente dos cristalitos das respectivas zircônias monoclinicas dos suportes (Tabela 6) e catalisadores não promovidos (Tabela 10), conforme mostra a Tabela 14 abaixo. O crescimento dos cristalitos é esperado em razão dos catalisadores terem passado novamente por mais uma etapa de calcinação, provocando uma maior aglomeração das partículas nestes cristalitos, porém sem alterar a fase cristalina da zircônia.

A Tabela 14 apresenta os valores das propriedades dos catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H promovidos com metal alcalino.

Tabela 14 – Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MA

<b>Catalisador</b>	<b>Diâmetro aparente do cristalito (nm)</b>	<b>Área específica (<math>\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio dos poros (nm)</b>	<b>Volume médio dos poros (<math>\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}</math>)</b>
10Cr/P	21	2,40	40,0	0,02
10Cr/H	22	5,37	36,5	0,05
0,5% Na-Cr/P	23	0,84	55,5	0,01
1,0% Na-Cr/P	22	0,90	80,5	0,02
0,5% Na-Cr/H	21	7,65	31,7	0,06
1,0% Na-Cr/H	22	5,84	32,1	0,05
0,5% K-Cr/P	23	1,06	93,5	0,02
1,0% K-Cr/P	23	0,41	47,3	0,01
0,5% K-Cr/H	22	7,34	26,3	0,05
1,0% K-Cr/H	22	9,06	20,9	0,05

Fonte: Acervo pessoal

Este tratamento térmico refletiu bastante nas propriedades texturais dos catalisadores, mas de formas diferentes. Houve grande redução da área específica dos catalisadores

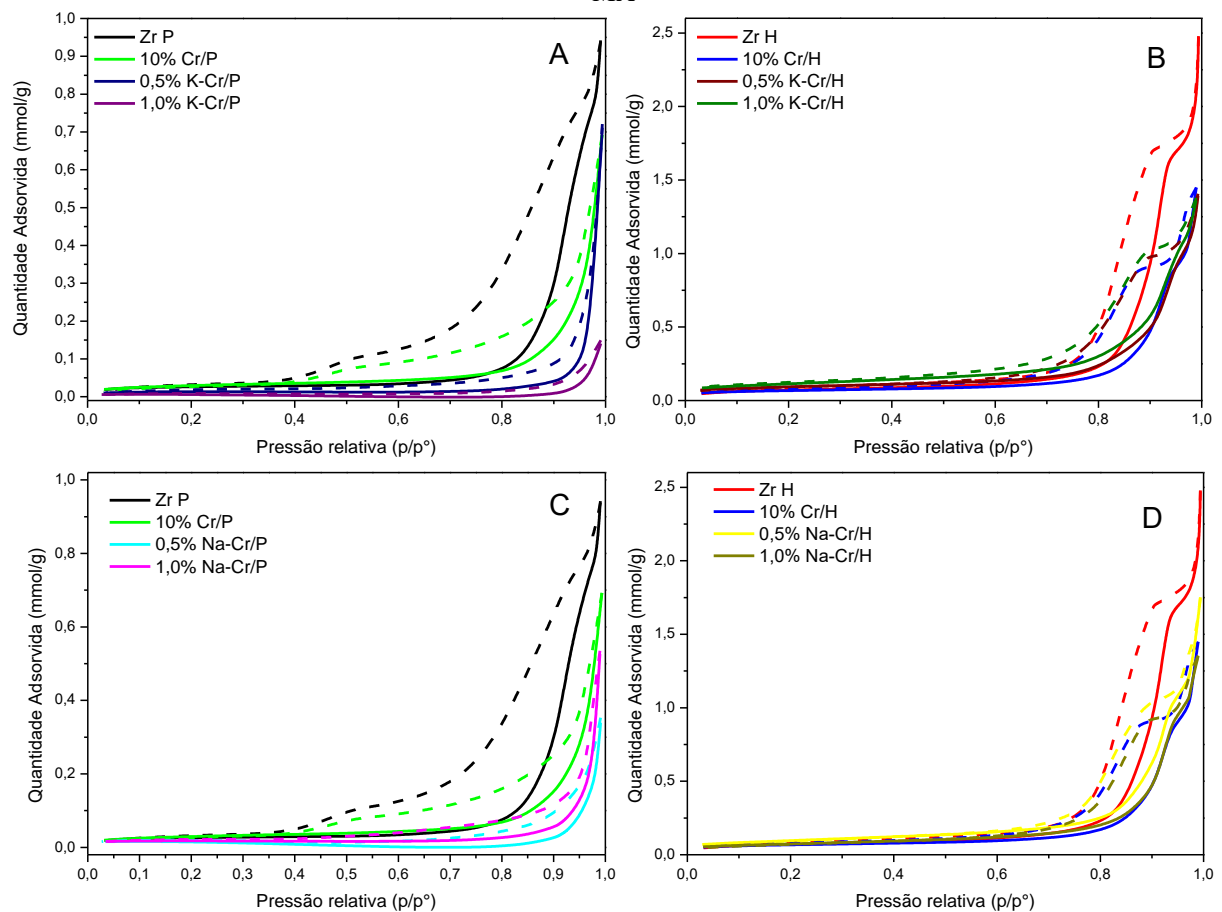
suportados na Zr obtida por precipitação promovidos por MA (10Cr/P apresenta  $2,40 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$  de área e Zr P  $4,08 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ), acompanhada do crescimento do diâmetro médio dos poros.

Nenhuma diferença significativa foi notada com relação à promoção por sódio ou potássio, exceto de que o aumento de 0,5 para 1,0% de potássio diminuiu o diâmetro dos poros, num efeito oposto ao demais catalisadores.

Por outro lado, houve até aumento da área específica dos catalisadores suportados na Zr obtida pelo método hidrotérmico promovidos por MA (10Cr/H apresenta  $5,37 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$  de área e Zr H  $8,62 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ), acompanhada da redução do diâmetro médio dos poros. Novamente, nenhuma diferença significativa foi notada com relação à promoção por sódio ou potássio, exceto de que o aumento de 0,5 para 1,0% de potássio aumentou a área específica deste catalisador para  $9,06 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , num efeito oposto ao demais catalisadores.

A Figura 56 apresenta as isotermas de adsorção dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias precipitada e hidrotérmica promovido com MA.

Figura 56 – Isotermas dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H promovidos com MA



(A) 10Cr/P promovido com potássio; (B) 10Cr/H promovido com potássio; (C) 10Cr/P promovido com sódio; (D) 10Cr/H promovido com sódio;

Linha contínua: Adsorção; Linha tracejada: Dessorção

Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores de cromo promovidos por MA apresentam o mesmo tipo de isoterma para ambos Na e K, tipo III para os suportados na Zr P e 10Cr/P e tipo V para os suportados na Zr H e 10Cr/H (GREGG; SING, 1982), confirmando novamente que a impregnação não alterou a estrutura dos suportes ou catalisadores monometálicos, sendo que as diferenças entre tais estruturas devem ser as responsáveis pelas distintas propriedades texturais observadas com a promoção por MA.

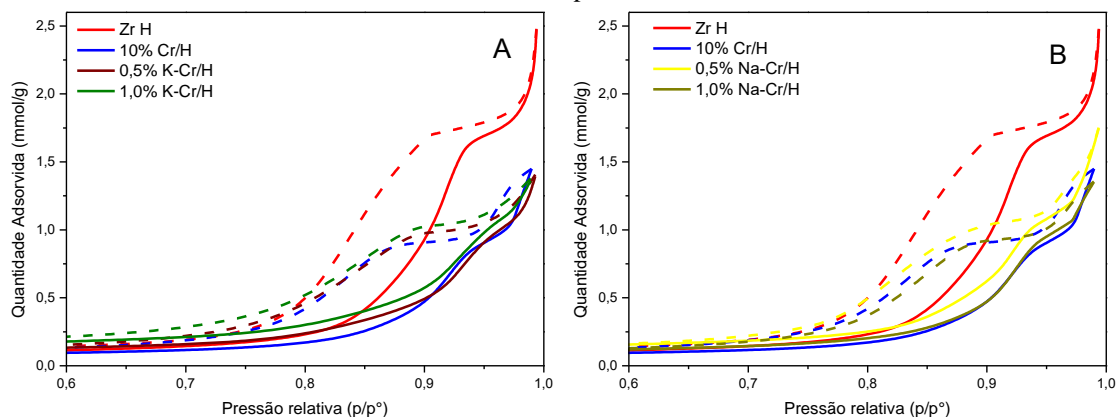
Novamente, observa-se que o volume de N<sub>2</sub> adsorvido diminui consideravelmente, assim como a pressão relativa ( $p/p^\circ$ ) aumenta significativamente para os catalisadores de cromo promovidos por MA em relação ao suporte precipitado, indicando a diminuição do volume dos poros (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001), o que fundamenta a perda de área específica pelo bloqueio parcial dos poros da zircônia.

No entanto, para os catalisadores de cromo promovidos por MA no suporte hidrotérmico (Figura 57), observa-se um volume de N<sub>2</sub> adsorvido próximo ao valor do volume para o catalisador de cromo não promovido, no mesmo suporte. Entretanto, observa-se um ligeiro aumento na histerese, a mesma permanece do tipo H1, não perfeitamente paralelas. Apesar da deformidade observada, à altas pressões relativas indicam que a adição de MA praticamente não altera o tamanho dos aglomerados rígidos de partículas esféricas desses materiais porosos (GREGG; SING, 1982).

A adição de Na e K parece formar uma camada externa amorfa na superfície dos catalisadores de 10Cr/H, pois não há picos referentes a óxidos de MA no DRX, aumentando a área e reduzindo o diâmetro médio dos poros, possivelmente por acúmulo nas entradas dos poros, deformando-os, como mostram as histereses dessas amostras nas isotermas apresentadas na Figura 57. Para os catalisadores 10Cr/P, a adição de Na e K reduz ainda mais a área específica dos mesmos, porém leva ao aumento significativo do diâmetro médio dos poros, possivelmente por acúmulo nos fundos dos poros, tornando-os mais largos e rasos, o que pode ser notado através do menor volume adsorvido nas amostras contendo os MA sobre Zr P.

A Figura 57 apresenta faixa entre 0,6 e 1,0 para a pressão relativa ( $p/p^\circ$ ) das isotermas dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P promovidos por MA. Os catalisadores de cromo promovidos por MA no suporte precipitado também apresentam a histerese do tipo H3, com dois ramos assintóticos relativamente verticais próximos a  $p/p^\circ = 1$ , porém com menor deformidade nos poros em fenda (GREGG; SING, 1982).

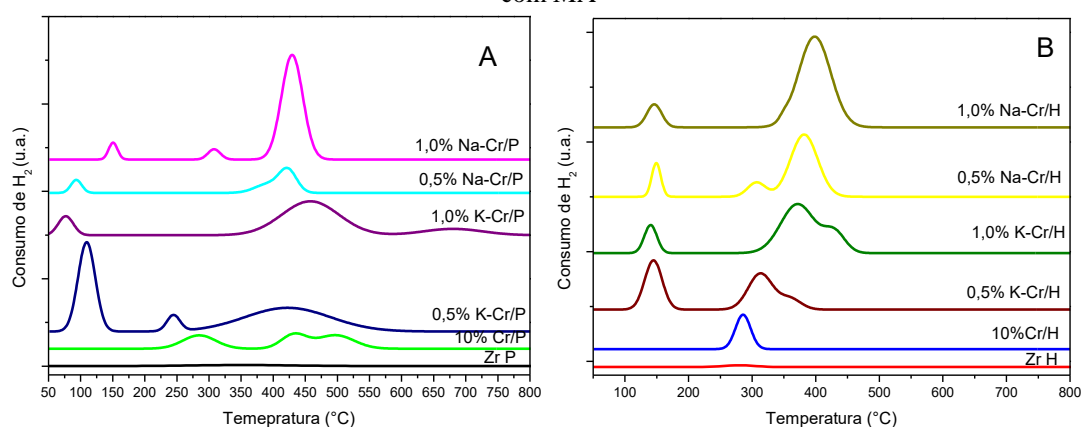
Figura 57 – Faixa entre 0,6 e 1,0 da pressão relativa das isotermas dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H promovidos com MA



(A) 10Cr/H promovido com potássio; (B) 10Cr/H promovido com sódio;  
Linha contínua: adsorção; linha tracejada: dessorção  
Fonte: Acervo pessoal

A Figura 58 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de cromo promovidos por MA suportados nas zircônias monoclinicas H e P.

Figura 58 – Perfis TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H promovidos com MA



(A) 10Cr/P promovido com sódio ou potássio; (B) 10Cr/H promovido com sódio ou potássio  
Fonte: Acervo pessoal

A Figura 58 mostra que todos os catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidos ou não com MA, apresentam duas regiões de picos de redução característicos: os picos de redução presentes entre 200 °C – 400 °C (ZHONG, 2015) ou entre 250 °C – 360 °C (HOANG; LIESKE, 2000) são atribuídos à redução de espécies de CrO<sub>3</sub> (Cr<sup>+6</sup>) a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>+3</sup>) (GRZYBOWSKA *et al*, 1998; HOANG; LIESKE, 2000; ZHONG, 2015); picos de redução em altas temperaturas (450 °C – 600 °C) estão associados à redução de espécies dispersas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZHONG, 2015) ou à redução das espécies Cr(VI) e Cr(V) para as espécies Cr(III) e/ou Cr(II) (WEGRZYNIAK, 2017).

A adição de MA aos catalisadores monometálicos de Cr faz com que o primeiro pico de redução (das espécies de  $\text{Cr}^{+6}$ ) apareça numa faixa de temperatura mais baixa, sinalizando a formação de espécies de  $\text{Cr}^{+6}$  facilmente redutíveis; para a segunda região de temperatura, os picos sofreram modificações e deslocamentos para temperaturas mais elevadas, em diferentes proporções, conforme a zircônia usada como suporte e o tipo de MA usado como promotor.

A Tabela 15 apresenta a porcentagem de Cr reduzido nos catalisadores monometálicos promovidos com MA.

Tabela 15 – Porcentagem de Cr reduzido presente nos catalisadores monometálicos promovidos com MA

Catalisador	Pico 1			Pico 2			Total
	T máx (°C)	Consumo de $\text{H}_2$ (mol/g <sub>cat</sub> )	% de Cr reduzido	T máx (°C)	Consumo de $\text{H}_2$ (mol/g <sub>cat</sub> )	% de Cr reduzido	% de Cr reduzido
10Cr/P	284,8	$6,56 \times 10^{-5}$	2,3	469,6	$1,28 \times 10^{-4}$	8,1	10,4
10Cr/H	285,7	$5,04 \times 10^{-5}$	1,7	-	-	-	1,7
0,5% Na-Cr/P	93,3	$2,13 \times 10^{-5}$	0,7	423,0	$0,93 \times 10^{-4}$	5,8	6,5
1,0% Na-Cr/P	150,6	$2,21 \times 10^{-5}$	0,8	429,5	$3,48 \times 10^{-4}$	13,4	14,1
0,5% Na-Cr/H	145,3	$2,98 \times 10^{-5}$	1,0	381,7	$1,90 \times 10^{-4}$	8,3	9,4
1,0% Na-Cr/H	146,1	$3,29 \times 10^{-5}$	1,1	398,3	$2,85 \times 10^{-4}$	10,1	11,2
0,5% K-Cr/P	109,4	$2,13 \times 10^{-5}$	8,1	422,4	$3,80 \times 10^{-4}$	13,9	22,0
1,0% K-Cr/P	76,9	$23,3 \times 10^{-5}$	1,5	680,2	$3,49 \times 10^{-4}$	32,3	33,8
0,5% K-Cr/H	144,8	$8,35 \times 10^{-5}$	2,9	359,5	$1,08 \times 10^{-4}$	9,6	12,5
1,0% K-Cr/H	140,4	$3,41 \times 10^{-5}$	1,2	429,3	$2,03 \times 10^{-4}$	18,2	19,4

Fonte: Acervo pessoal

A adição de sódio ao catalisador 10Cr/H, resultou no aparecimento de um pico de redução em aproximadamente 145 °C (sinalizando que espécies de  $\text{Cr}^{+6}$  facilmente redutíveis foram formadas, apesar de estarem em pequenas quantidades) e no surgimento de uma segunda região de picos de redução acima de 280 °C para temperatura mais elevadas.

Com a adição de Na, a quantidade total de  $\text{H}_2$  consumido foi maior pela evidente formação de espécies de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte e, portanto, de mais difícil redução, as quais aumentaram o percentual total de Cr reduzido 5,5 vezes em relação à 10Cr/H (1,7% (Tabela 11)). O aumento na quantidade de sódio de 0,5% para 1,0% aumentou ainda mais este percentual total para 6,6 vezes, praticamente suprimindo uma das espécies, possivelmente Cr (VI), conforme mostrado anteriormente na Tabela 15.

A adição de potássio ao catalisador 10Cr/H ocasionou praticamente os mesmos efeitos que a adição de sódio, porém com aumento ainda mais considerável das espécies de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte, alcançando uma quantidade total de Cr reduzido 7,3 e 11,4 vezes superior à do catalisador 10Cr/H, com 0,5 e 1,0% de K, respectivamente. Uma

pequena diferença da adição de K em relação ao Na no catalisador 10Cr/H foi a proporção invertida entre estas espécies de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte, que se manteve e intensificou com aumento de 0,5 para 1,0% de K, também sendo deslocada à maior temperatura.

A adição de sódio ao catalisador 10Cr/P proporcionou um efeito bastante semelhante ao observado no catalisador 10Cr/H, embora os perfis de redução desses catalisadores monometálicos fossem distintos entre si (Figura 58): resultou no aparecimento de um pico de redução em baixa temperatura (sinalizando que espécies de Cr<sup>+6</sup> facilmente redutíveis foram formadas, apesar de estarem em pequenas quantidades) e também dos picos de redução na segunda região de temperatura, acima de 360°C.

Apesar da semelhança com o perfil de redução de 0,5% Na-Cr/H, houve alguma supressão do percentual total de Cr reduzido no catalisador 0,5% Na-Cr/P em relação ao catalisador 10Cr/P, a qual foi superada com aumento de 0,5 para 1,0% de Na (alcançando uma quantidade total de Cr reduzido 1,4 vezes superior).

O perfil de redução de 1,0% Na-Cr/P também se assemelhou bastante ao de 1,0% Na-Cr/H e superou seu percentual total de Cr reduzido. É interessante observar que espécies de cromo mais bem definidas parecem ter se formado em 1,0% Na-Cr/P: espécies Cr (VI) de fácil redução a 150°C, espécies de Cr (VI) mais fortemente ligadas ao suporte a 300°C e espécies de Cr (V) em torno de 430°C.

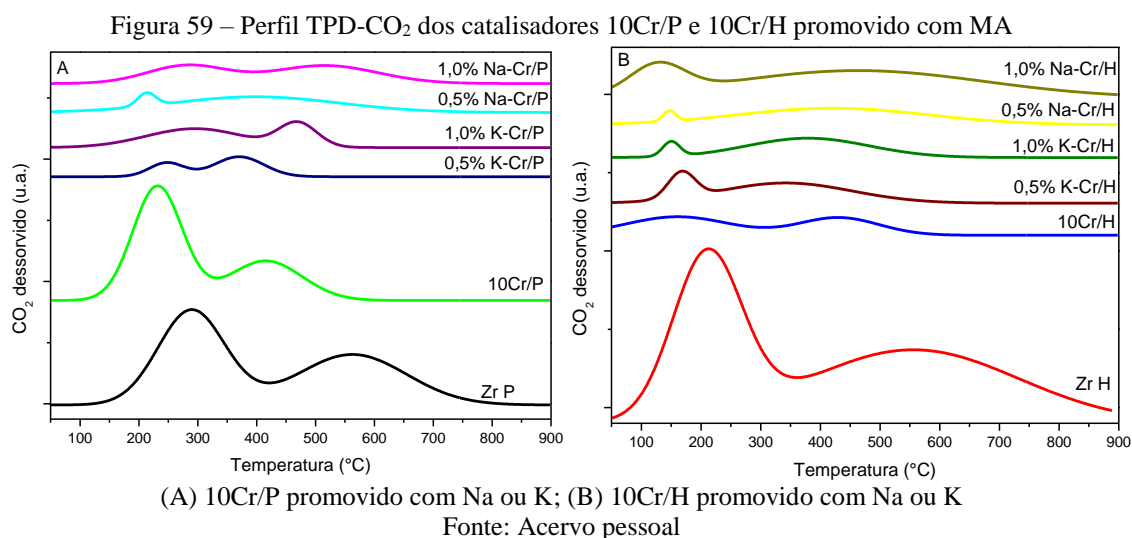
A adição de 0,5% de potássio ao catalisador 10Cr/P, por sua vez, conferiu características distintas a este catalisador: distintas espécies de Cr (VI) de fácil redução a 102,4°C em maior concentração (2,8 vezes maior que 0,5% K-Cr/H), espécies de Cr (VI) mais fortemente ligadas ao suporte a 246°C e espécies de Cr (V) em torno de 422,4°C, somando um percentual total de cromo reduzido 2,1 vezes maior que 10Cr/P, 3,4 vezes maior que 0,5% Na-Cr/P e 1,8 vezes maior que 0,5% K-Cr/H.

Curiosamente, o aumento de 0,5 para 1,0% de K nos catalisadores 10Cr/P modifica bastante a natureza das espécies de cromo formadas na superfície do catalisador e, assim, o perfil de redução: formam-se espécies de Cr(VI) de fácil redução em baixas concentrações e espécies de Cr(VI) e Cr(V) de difícil redução em maiores concentrações, além de uma população pequena de espécies de cromo bem dispersas no suporte, reduzindo próximo a 700°C. O percentual total de cromo reduzido neste catalisador foi 3,2 vezes maior que 10Cr/P, 2,4 vezes maior que 1,0% Na-Cr/P e 1,7 vezes maior que 1,0% K-Cr/H.

A adição de MA foi capaz de aumentar o percentual total de espécies de cromo redutíveis nas superfícies dos catalisadores monometálicos, mas foi particularmente mais

expressiva adicionando potássio. É possível que o menor raio iônico do K em relação ao Na seja responsável pela maior oxidação das espécies de Cr dispersas na superfície das zircônias monoclinicas. As distintas propriedades estruturais e texturais destas zircônias obtidas por precipitação ou pelo método hidrotérmico conferiram a formação de diferentes populações de espécies de Cr (VI) e Cr (V) em diferentes proporções.

A Figura 59 apresenta os perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas H e P promovidos por MA.



A Tabela 16 apresenta o número de sítios para cada pico, considerando o número de moléculas de CO<sub>2</sub> e uma adsorção em sítio único.

Tabela 16 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H promovidos com MA

Amostra	Pico 1		Pico 2	
	Sítios/g <sub>cat</sub> x 10 <sup>19</sup>	Temperatura (°C)	Sítios/g <sub>cat</sub> x 10 <sup>19</sup>	Temperatura (°C)
10Cr/P	7,29	231,6	3,73	415,0
10Cr/H	2,71	160,8	1,99	430,8
0,5% Na-Cr/P	0,30	213,2	3,26	398,1
1,0% Na-Cr/P	1,83	281,8	2,42	516,0
0,5% Na-Cr/H	0,16	147,1	3,82	420,4
1,0% Na-Cr/H	1,85	127,5	8,43	462,6
0,5% K-Cr/P	0,38	247,4	0,77	370,2
1,0% K-Cr/P	2,12	295,1	1,05	469,7
0,5% K-Cr/H	0,85	167,5	3,21	341,7
1,0% K-Cr/H	0,28	150,0	2,61	379,3

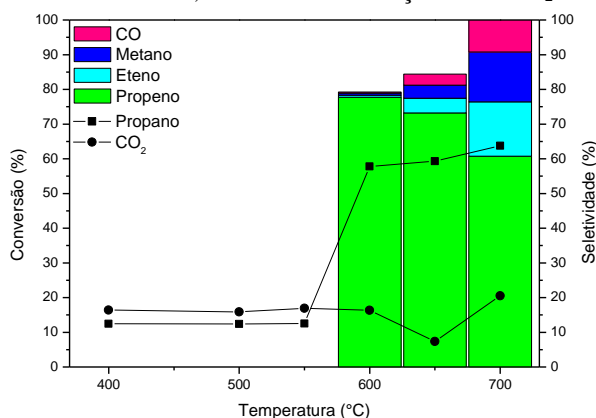
Fonte: Acervo pessoal

Verifica-se que a adição de MA aos catalisadores monometálicos modificou fortemente as propriedades básicas dos mesmos e teve forte influência do método de preparação das zircônias: houve grande supressão do número de sítios básicos do catalisador 10Cr/P (especialmente com adição de 0,5% de K) e aumento da força básica dos sítios moderados (especialmente com adição de 1,0% de MA). Por outro lado, houve um enfraquecimento geral das forças dos sítios básicos do catalisador 10Cr/H (exceto com adição de 1,0% de sódio, o qual também aumentou a densidade de sítios moderadamente fracos) e alguma redução do número e da força de sítios básicos fracos (especialmente com adição de 1,0% de K em 10Cr/H).

Como anteriormente discutido pelos resultados de TPR-H<sub>2</sub>, a adição de MA aos catalisadores monometálicos promoveu a formação de espécies de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte. Claramente, tais espécies reagem com sítios básicos fracos de Zr-O-Zr, resultando em sítios básicos mais fortes do tipo Cr(IV)-O-Zr, especialmente nos catalisadores suportados na zircônia obtida pelo método precipitado. De forma geral, a população destes sítios assim como a força dos mesmos é intensificada com o aumento de 0,5 para 1,0% de MA e a adição de sódio teve o maior impacto.

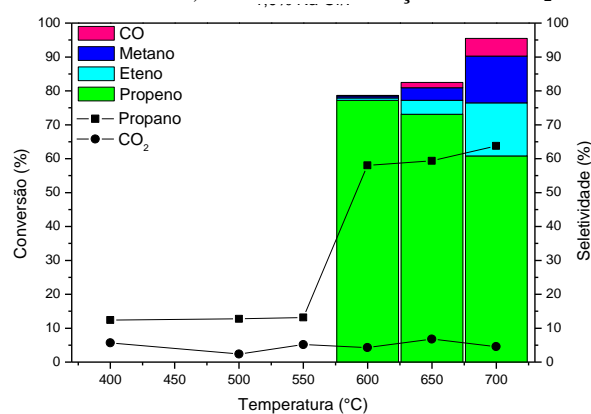
As Figuras de 60 a 67 exibem a conversão de propano e CO<sub>2</sub>, seletividade para propeno, eteno, metano e monóxido de carbono, para os catalisadores de cromo suportados na zircônia P promovidos com MA, calcinados a 700°C: 0,5% Na-Cr/P, 1,0% Na-Cr/P, 0,5% K-Cr/P, 1,0% K-Cr/P, 0,5% Na-Cr/H, 1,0% Na-Cr/H, 0,5% K-Cr/H e 1,0% K-Cr/H na reação de desidrogenação oxidativa do propano com CO<sub>2</sub>.

Figura 60 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Na-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



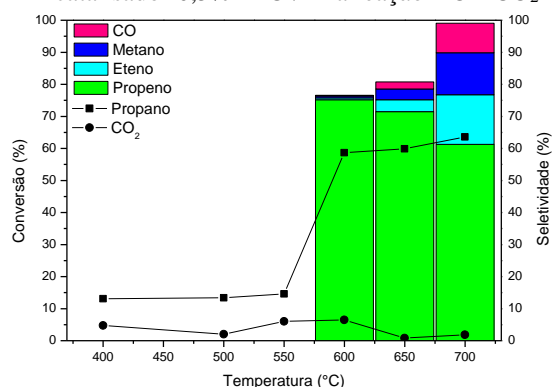
Fonte: Acervo pessoal

Figura 61 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Na-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



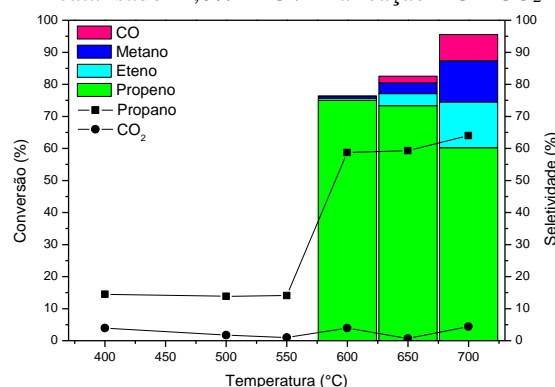
Fonte: Acervo pessoal

Figura 62 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% K-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



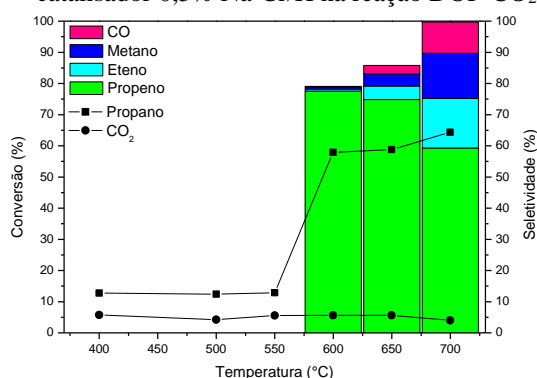
Fonte: Acervo pessoal

Figura 63 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% K-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



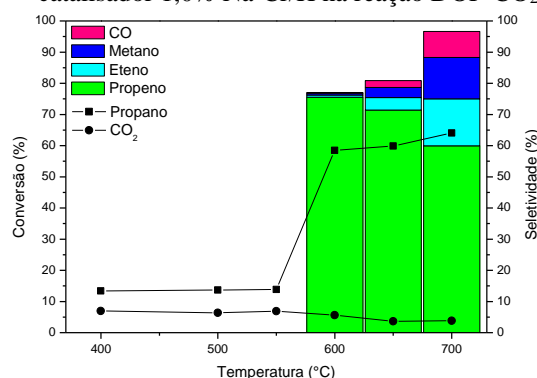
Fonte: Acervo pessoal

Figura 64 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Na-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



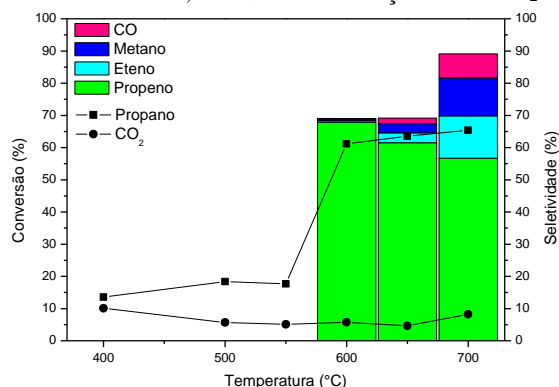
Fonte: Acervo pessoal

Figura 65 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Na-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



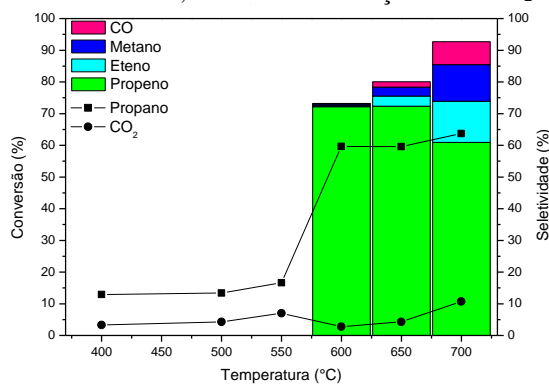
Fonte: Acervo pessoal

Figura 66 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% K-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

Figura 67 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% K-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 17 apresenta a conversão de propano e CO<sub>2</sub>, a seletividade a propeno, eteno, metano e monóxido de carbono, a formação de propeno, a atividade catalítica considerando a quantidade de massa total de cromo teórica do catalisador como sítios ativos e a frequência de ciclos de reação (TOF) considerando a quantidade de átomos total de cromo teórica do catalisador como sítios ativos, para os catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidas com MA na reação DOP-CO<sub>2</sub>.

Tabela 17 – Conversão de propano e CO<sub>2</sub>, Seletividade a propeno, eteno, metano e CO, rendimentos a propeno, taxa de formação de propeno e frequência de ciclos de reação dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidos com MA em diferentes temperaturas na DOP-CO<sub>2</sub>

Amostra	T (°C)	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> (%)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	Balanco de carbono <sup>a</sup> (%)	Y <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	r x 10 <sup>-5</sup> <sup>b</sup> (mol/s.g <sub>cromo</sub> )	TOF x 10 <sup>-3</sup> <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )
0,5% Na-Cr/P	600	57,9	16,4	77,7	0,6	0,6	0,3	20,8	45,0	4,72	3,16
	650	59,3	7,4	73,2	4,2	3,8	3,2	15,6	43,4	4,56	3,24
	700	63,8	20,6	60,7	15,7	14,4	12,0	-	38,8	4,07	3,48
1,0% Na-Cr/P	600	58,0	4,3	77,2	0,7	0,6	0,2	21,3	44,8	4,71	3,17
	650	59,4	6,8	73,1	4,1	3,7	1,6	17,5	43,4	4,56	3,25
	700	63,8	4,6	60,8	15,7	13,8	5,2	4,5	38,8	4,08	3,49
0,5% Na-Cr/H	600	57,9	5,6	77,6	0,6	0,6	0,3	20,9	44,9	4,55	3,05
	650	58,8	5,6	74,8	4,3	3,9	2,7	14,3	44,0	4,45	3,09
	700	64,4	4,0	59,3	15,8	14,5	10,0	0,4	38,2	3,86	3,39
1,0% Na-Cr/H	600	58,6	5,7	75,6	0,7	0,6	0,2	22,9	44,2	4,50	3,10
	650	59,9	3,7	71,4	4,0	3,2	2,2	19,2	42,8	4,35	3,17
	700	64,1	3,9	59,9	15,1	13,3	8,3	3,4	38,4	3,91	3,39
0,5% K-Cr/P	600	58,7	6,5	75,2	0,6	0,5	0,3	23,4	44,1	4,42	3,06
	650	59,9	0,8	71,5	3,7	3,3	2,2	19,3	42,8	4,29	3,12
	700	63,6	1,8	61,3	15,4	13,1	9,2	1,0	39,0	3,91	3,31
1,0% K-Cr/P	600	58,7	4,0	75,0	0,6	0,6	0,2	23,6	44,0	4,42	3,06
	650	59,3	0,7	73,3	3,8	3,4	2,1	17,4	43,5	4,36	3,09
	700	64,0	4,4	60,2	14,3	12,9	8,2	4,4	38,5	3,86	3,34
0,5% K-Cr/H	600	61,2	5,7	67,9	0,5	0,5	0,2	30,9	41,5	4,22	3,23
	650	63,5	4,6	61,5	3,1	2,9	1,7	30,8	39,1	3,97	3,36
	700	65,4	8,2	56,7	13,1	11,8	7,4	11,0	37,1	3,77	3,46
1,0% K-Cr/H	600	59,7	2,8	72,2	0,4	0,5	0,2	26,7	43,1	4,37	3,15
	650	59,6	4,3	72,4	3,2	2,9	1,7	19,8	43,1	4,38	3,15
	700	63,7	10,7	61,0	13,0	11,6	7,2	7,2	38,8	3,94	3,36

<sup>a</sup> balanço de carbono formação de etano, outros HCs não identificados e possível coque; <sup>b</sup> taxa de formação de propeno (r) calculada com base no mol de propeno formado por unidade de tempo e por massa de cromo teórica presente nas amostras testadas; <sup>c</sup> frequência de reação (TOF) calculada com base no número total teórico de átomos de cromo presente nas amostras testadas.

Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores de cromo suportados em zircônia monoclinica promovidos com MA são ativos para a desidrogenação do propano a partir de 400 °C e apresentam conversão de propano próximos a 60%, seletividade e rendimento a propeno de aproximadamente 70% e 45% respectivamente, acima de 600 °C.

Em geral, a conversão de propano (assim como o TOF) aumenta com a temperatura de forma contrária à seletividade a propeno, pois eteno e outros hidrocarbonetos são formados. A formação de subprodutos e possivelmente coque pela ocorrência de reações paralelas é reduzida pela adição de MA. A conversão de CO<sub>2</sub> é bastante baixa (em torno de 5%) para quase todos os catalisadores e temperaturas.

A adição de 0,5% de sódio ao catalisador 10Cr/P leva a um pequeno aumento da seletividade e de taxa de formação do propeno (que diminui com a temperatura) e também seletividade a eteno (que aumenta com a temperatura). Porém, se observa um grande salto da conversão de CO<sub>2</sub> de 0,5% Na-Cr/P em relação ao catalisador 10Cr/P (em torno de 4 vezes a 600 °C) e ao respectivo catalisador 0,5%Na-Cr/H, aumentando com a temperatura de 600 °C para 700 °C, assim como do TOF, fazendo de 0,5% Na-Cr/P o catalisador de maior destaque para DOP-CO<sub>2</sub> dentre os promovidos com MA.

Uma vez que este catalisador tem uma das áreas específicas mais baixas e a adição de Na levou à redução tanto do percentual de cromo reduzido quanto do número de sítios básicos mais fracos em relação à 10Cr/P, pode-se supor que o alargamento dos poros pela deposição dos óxidos de cromo e sódio (Tabela 14 e Figura 56) favoreça a ativação ou mesmo o acesso da molécula de CO<sub>2</sub> aos sítios moderadamente fracos Cr (VI) -O-Zr, cuja população foi relativamente conservada em relação ao 10Cr/P.

Assim, é possível que os sítios ativos do tipo Cr(VI)-O-Zr deste catalisador tenham favorecido a DOP-CO<sub>2</sub> como rota reacional de desidrogenação do propano em uma proporção relevante. Observa-se ainda que a conversão de CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 400 °C a 550 °C foi relativamente alta (16%) e superior à conversão de propano, sendo a maior dentre todos os catalisadores de cromo promovidos com MA. Assim, parece que a DOP-CO<sub>2</sub> é a rota preferencial de formação do propeno sobre o catalisador de 0,5% Na-Cr/P na faixa de temperatura de 400 °C a 550°C, sendo que tal efeito só foi observado para este catalisador. Uma vez que a dessorção de CO<sub>2</sub> dos sítios moderadamente fracos Cr(VI)-O-Zr ocorre justamente a 400 °C, pode-se supor que a competição pelos sítios entre CO<sub>2</sub> e propano seja superada pela ativação da molécula de CO<sub>2</sub> nesta faixa de temperaturas.

O aumento da carga para 1,0% de Na aos catalisadores 10Cr/P, por outro lado, também melhora a seletividade deste catalisador em relação ao 10Cr/P, mas não acompanha o

desempenho de 0,5% Na-Cr/P, nem mesmo para maior inibição de reações paralelas. A conversão de CO<sub>2</sub> foi muito reduzida em relação à observada sobre 0,5% Na-Cr/P e houve um incremento mais discreto em relação ao 10Cr/P apenas a 650 °C. Curiosamente, embora as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores 0,5% e 1,0% Na-Cr/P sejam muito semelhantes e a maior carga de Na leva a um aumento do percentual de cromo reduzido, a adição de 1,0% de Na ao 10Cr/P também aumentou consideravelmente a força dos sítios Cr(VI)-O-Zr, dessorvendo CO<sub>2</sub> apenas à 516°C.

A adição de 0,5% Na ao catalisador 10Cr/H não aumenta a conversão de propano e o TOF, mas melhora a seletividade a propeno e eteno, alcançando maiores rendimentos a propeno que 10Cr/H e se assemelhando aos catalisadores da série P. Nota-se considerável redução na formação de subprodutos e possivelmente coque, em proporção mais significativa que para o catalisador 10Cr/P. A taxa de formação de propeno ( $r$ ) também aumenta em relação à 10Cr/H.

A conversão de CO<sub>2</sub>, por outro lado, é baixa e ainda inferior ao catalisador 10Cr/H, sinalizando que a rota reacional de desidrogenação do propano preferencial sobre este catalisador não deve ser a DOP-CO<sub>2</sub>. Apesar disso, o desempenho catalítico de 0,5%Na-Cr/H é similar ao de 0,5%Na-Cr/P. O melhor desempenho catalítico de 0,5%Na-Cr/H em relação à 10Cr/H pode ser associado ao incremento da área específica (Tabelas 10 e 14), das espécies de cromo redutíveis em 5,5 vezes (Tabelas 11 e 15) e da densidade dos sítios moderadamente fracos do catalisador 0,5%Na-Cr/H. Isso sugere que as distintas propriedades físico-químicas e texturais das zircônias monoclinicas P e H têm grande influência na obtenção de sítios ativos de catalisadores de cromo para a DOP utilizando CO<sub>2</sub>.

O aumento de carga para 1,0% de Na ao catalisador 10Cr/H praticamente reproduziu o desempenho do catalisador 0,5% Na-Cr/H, sutilmente com menor seletividade a propeno, além de uma pequena redução na conversão de CO<sub>2</sub>. Novamente, embora as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores 0,5% e 1,0% Na-Cr/H sejam muito semelhantes e a maior carga de Na leve a um aumento do percentual de cromo reduzido em relação ao 10Cr/H, a adição de 1,0% de Na a este também aumentou consideravelmente a população e a força dos sítios Cr(VI)-O-Zr, dessorvendo CO<sub>2</sub> apenas à 462,6°C.

A adição de K ao catalisador 10Cr/P, de forma geral, não trouxe benefícios significativos ao desempenho catalítico deste catalisador ou efeitos significativos para a compreensão da DOP-CO<sub>2</sub>, sendo um promotor menos interessante que o Na para o catalisador monometálico de cromo suportado na zircônia P. O único aspecto a ser destacado é um ganho na conversão de CO<sub>2</sub> a 600 °C. Com o aumento da temperatura a conversão de CO<sub>2</sub> é

dramaticamente reduzida aos menores valores dentre os catalisadores promovidos com MA. O aumento de 0,5 para 1,0% de K é ainda mais prejudicial ao catalisador 10Cr/P.

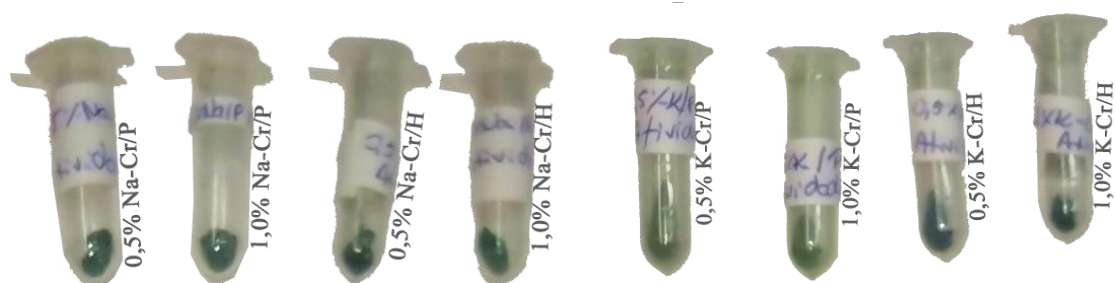
A adição de K ao catalisador 10Cr/H, por sua vez, melhora o desempenho deste catalisador apenas quando 1,0% de K é adicionado, equiparando-o aos catalisadores da série P promovidos com K. Até mesmo a formação de subprodutos e possivelmente coque não foi sucumbida com 0,5% de K até 650 °C, sendo o efeito presente apenas com 1,0% de K e com o aumento de temperatura e, assim mesmo, menos significativo do que com a adição de sódio.

Observa-se, entretanto, que a conversão de CO<sub>2</sub> teve a resposta mais positiva a 700 °C dentre todos os catalisadores da série H promovidos com MA, chegando a aumentar 27% para 1,0% K-Cr/H em relação ao catalisador 10Cr/H, acompanhada de aumento da seletividade e taxa de formação do propeno. A promoção de 10Cr/H por K proporcionou significativos aumentos de área específica e do percentual de cromo reduzido (41% e 18,2%, respectivamente, com 1,0% de K), o que pode estar relacionado a uma maior disponibilidade de sítios ativos para a DOP-CO<sub>2</sub>.

Os catalisadores de cromo promovidos por MA após os testes de atividade apresentaram uma coloração esverdeada bem próximas a cor original dos catalisadores frescos, diferentemente do que aconteceu com os catalisadores de cromo não promovidos, sugerindo que a adição de MA pode ter inibido a formação de coque em ambos os catalisadores de cromo das séries P e H.

A Figura 68 apresenta os catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos por MA após a reação de atividade a diferentes temperaturas. Pode-se notar que o catalisador fresco apresentava coloração igual ao catalisador não promovido.

Figura 68 – Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com MA após a reação de atividade

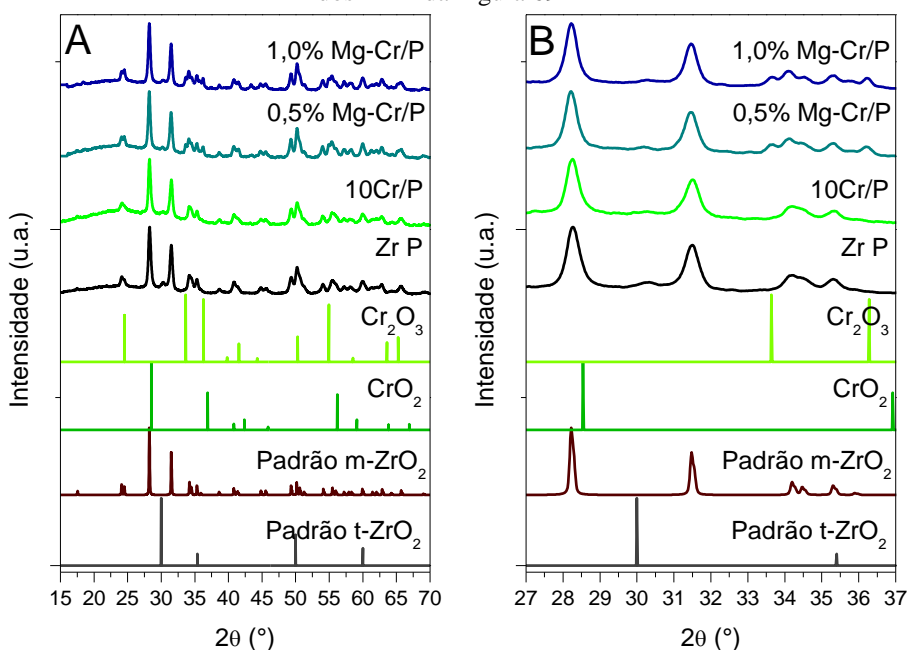


Fonte: Acervo pessoal

### 5.2.3. Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com metais alcalinos terrosos (MAT)

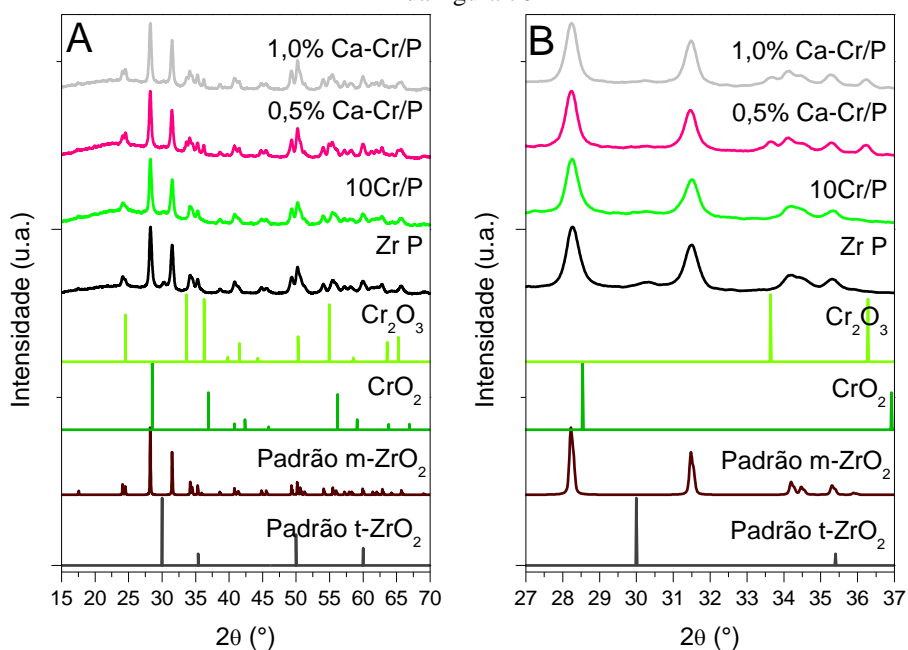
As Figuras de 69 a 72 apresentam os difratogramas de raios X dos catalisadores de cromo suportados nas duas zircônias monoclinicas e promovidos com MAT. Todas as amostras foram calcinadas a 700 °C e contêm 0,5 ou 1,0%(m/m) de MAT e 10%(m/m) de cromo.

Figura 69 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com magnésio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da Figura 69 - A



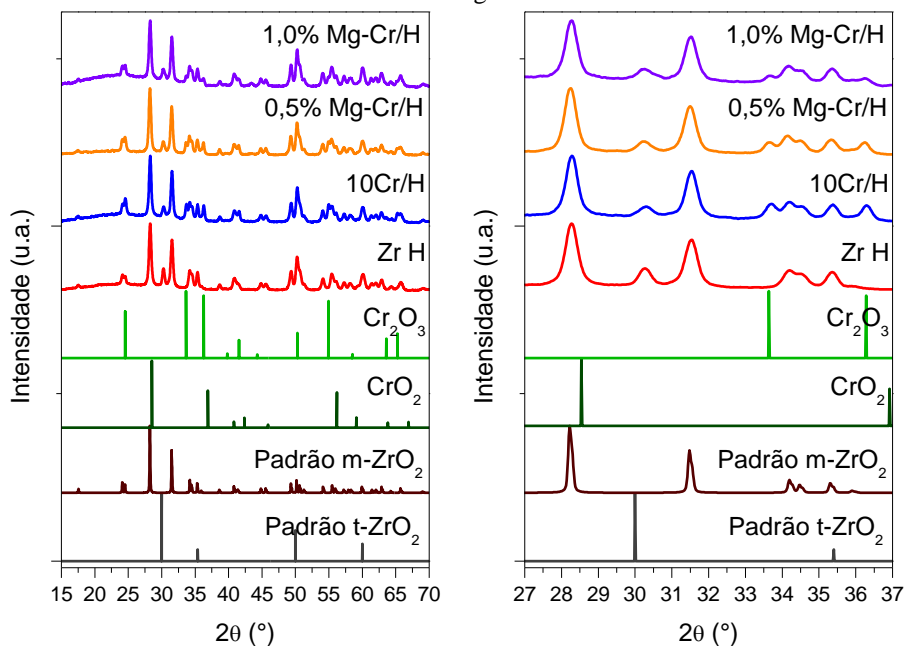
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 70 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/P promovidos com cálcio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da figura 70 - A



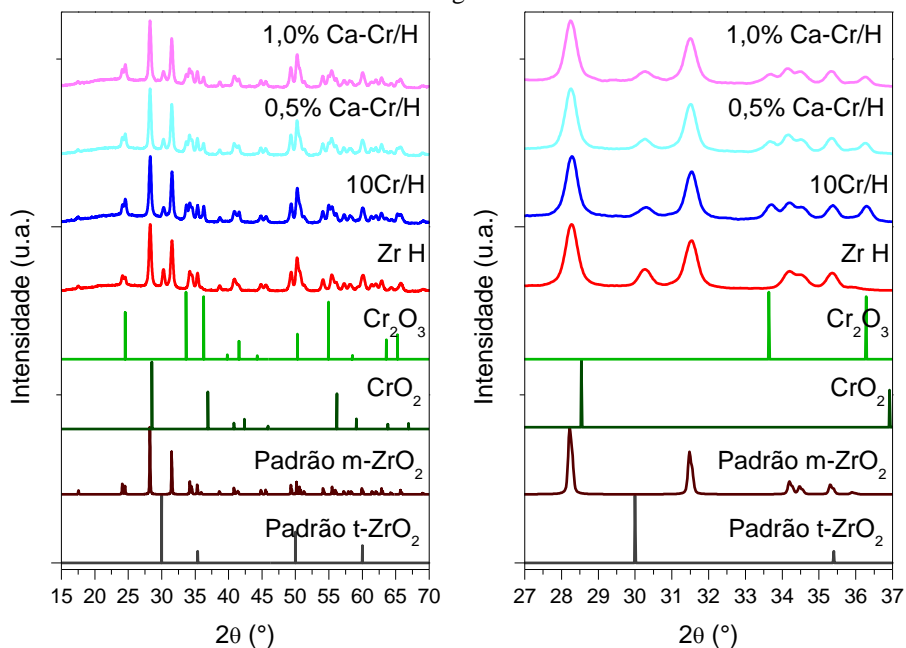
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 71 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com magnésio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da figura 71 - A



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 72 – A) DRX dos catalisadores de 10Cr/H promovidos com cálcio; B) Faixa estreita ( $2\theta = 27$  a  $37^\circ$ ) dos DRX da figura 72 - A



Fonte: Acervo Pessoal

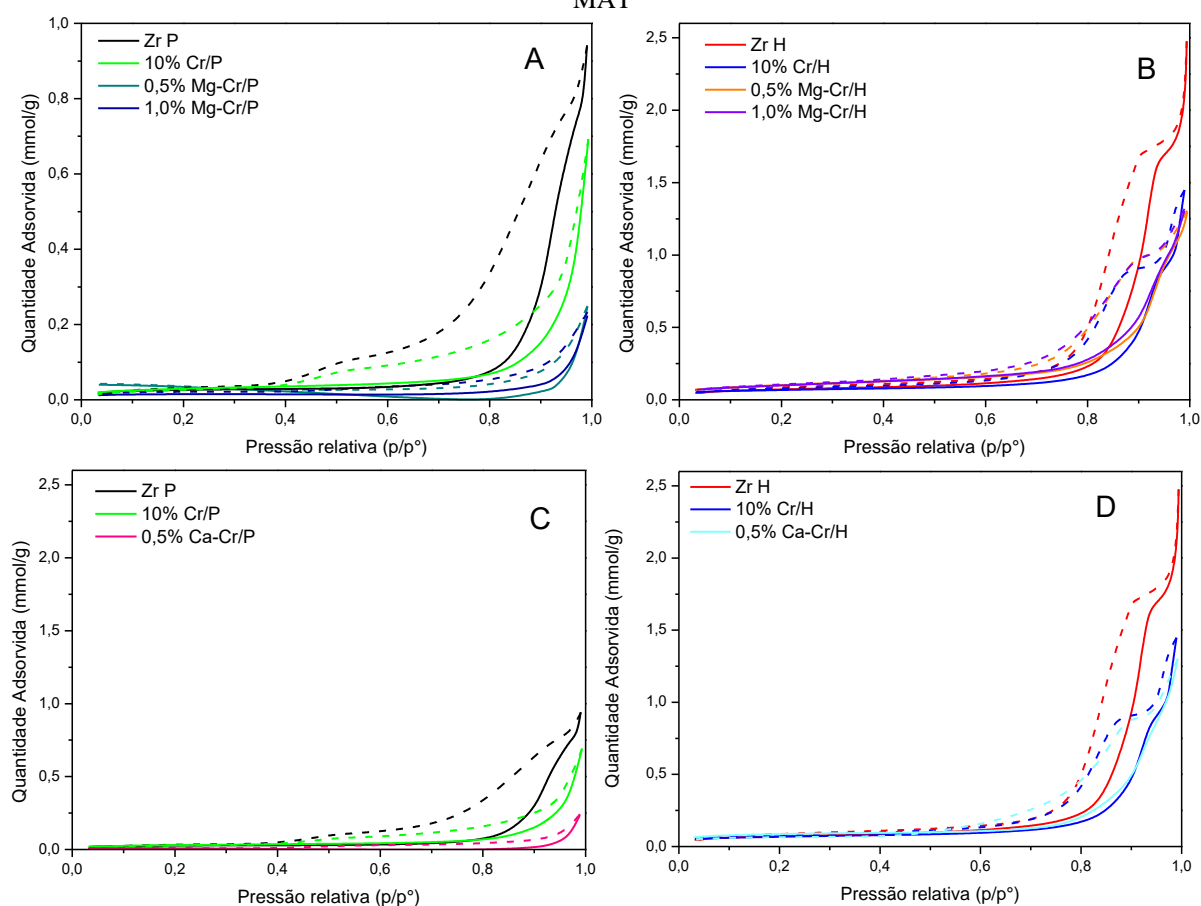
Nas Figuras de 69 a 72 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MAT, sendo que à direita de cada uma delas apresenta-se uma faixa mais estreita onde se visualizam os picos característicos mais intensos dos óxidos presentes nas amostras: da zircônia monoclinica (os dois mais intensos ( $28,2$  e  $31,4^\circ$ )) e do óxido de cromo ( $2\theta = 33,8$  e  $36,1^\circ$  (JCPDS. 82-1484)). Pode-se facilmente observar

que a adição dos MAT não alterou a fase cristalina dos respectivos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas.

A adição de MAT ao catalisador monometálico de cromo, também resultou em um ligeiro aumento do diâmetro aparente dos cristalitos das respectivas zircônias monoclinicas dos suportes conforme mostra a Tabela 18. O crescimento dos cristalitos é esperado em virtude de os catalisadores terem passado novamente por mais uma etapa de calcinação, provocando uma maior aglomeração das partículas nestes cristalitos, porém sem alterar a sua fase cristalina

A Figura 73 apresenta as isotermas de adsorção dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias precipitada e hidrotérmica promovido com MAT.

Figura 73 – Isotermas dos catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas P e H promovidos com MAT



(A) 10Cr/P promovido com Mg (B) 10Cr/H promovido com Mg  
 (C) 10Cr/P promovido com Ca (D) 10Cr/H promovido com Ca

Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 18 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com metais alcalinos terrosos.

Tabela 18 – Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MAT

Catalisador	Diâmetro aparente do cristalito (nm)	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume médio de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ )
10Cr/P	21	2,40	40,0	0,02
10Cr/H	22	5,37	36,5	0,05
0,5% Mg-Cr/P	22	0,16	174,4	0,01
1,0% Mg-Cr/P	23	1,17	26,4	0,01
0,5% Mg-Cr/H	22	8,10	22,2	0,04
1,0% Mg-Cr/H	22	8,06	22,5	0,05
0,5% Ca-Cr/P	22	0,54	60,9	0,01
1,0% Ca-Cr/P	22	1,06	63,5	0,02
0,5% Ca-Cr/H	22	6,80	26,5	0,05
1,0% Ca-Cr/H	22	1,06	24,7	0,02

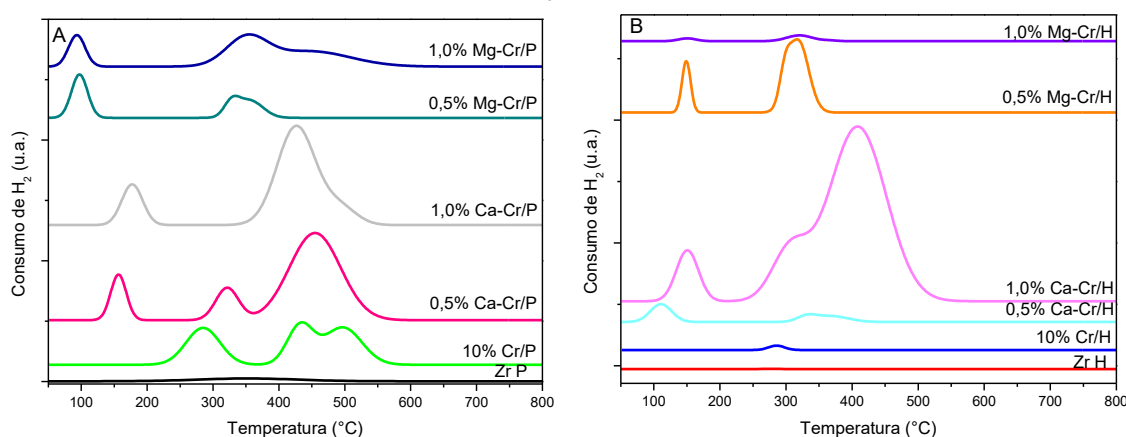
Fonte: Acervo pessoal

A adição de Mg ao catalisador 10Cr/P faz com que a quantidade adsorvida de  $\text{N}_2$  diminua, fato esse relacionado ao tamanho dos poros. Observa-se também que a adição de Mg em 0,5 ou 1,0% não alterou o tipo da isoterma (tipo III) e nem da histerese (H3), ambos catalisadores promovidos por Mg no suporte P, apresentam intensidades da quantidade adsorvida de  $\text{N}_2$  próximas.

Entretanto a adição de Mg ao catalisador 10Cr/H, apresenta uma leve redução no consumo de  $\text{N}_2$ , quando comparado ao catalisador não promovido, apresenta uma leve alteração no perfil da histerese, mas não altera o do tipo da histerese (H1) ou o tipo da isoterma (tipo IV). A alteração na histerese está ligada ao fato dos átomos de Mg ocuparem espaços nos poros do catalisador, como visto anteriormente na Tabela 18.

A Figura 74 apresenta os perfis de redução das amostras de catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos por MAT.

Figura 74 – Perfil TPR- $\text{H}_2$  para os catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MAT nos suportes P e H



(A) 10Cr/P promovido com Mg ou Ca; (B) 10Cr/H promovido com Mg ou Ca

Fonte: Acervo pessoal

A adição de magnésio ao catalisador 10Cr/H, resultou no deslocamento e aparecimento de dois picos: um pico de redução em aproximadamente 150 °C (sinalizando que espécies de Cr<sup>+6</sup> facilmente redutíveis foram formadas, apesar de estarem em pequenas quantidades) e no surgimento de uma segunda região de picos de redução acima de 280 °C.

Com a adição de 0,5% Mg, a quantidade total de H<sub>2</sub> consumido foi maior pela evidente formação de espécies de Cr(VI) e Cr(V) mais fortemente ligadas ao suporte e, portanto, de mais difícil redução, as quais aumentaram o percentual total de Cr reduzido 42,1 vezes em relação à 10Cr/H (1,7% (Tabela 11)), resultando numa melhora na redução das espécies de Cr<sup>+6</sup> dos catalisadores promovidos por magnésio nesse suporte.

O aumento na quantidade de Mg de 0,5% para 1,0% diminuiu este percentual total para 8,8 vezes, praticamente suprimindo uma das espécies, – possivelmente Cr (VI) – uma intensidade menor nos picos, resulta numa quantidade inferior de espécies de cromo que foram reduzidas, conforme mostrado na Tabela 19.

A adição de cálcio ao catalisador 10Cr/H ocasionou praticamente os mesmos efeitos que a adição de magnésio, porém com aumento ainda mais considerável das espécies de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte, alcançando uma quantidade total de Cr reduzido 13,2 e 45,4 vezes superior à do catalisador 10Cr/H, com 0,5 e 1,0 % de Ca, respectivamente. Uma pequena diferença da adição de Ca em relação ao Mg no catalisador 10Cr/H foi a proporção invertida entre destas espécies de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte, que se manteve e intensificou com aumento de 0,5 para 1,0% de Ca, também sendo deslocada à maior temperatura.

A adição de magnésio ao catalisador 10Cr/P proporcionou um efeito bastante semelhante ao observado no catalisador 10Cr/H, embora os perfis de redução desses catalisadores monometálicos fossem distintos entre si (Figura 74): resultou no aparecimento de um pico de redução em baixa temperatura (sinalizando que espécies de Cr<sup>+6</sup> facilmente redutíveis foram formadas, apesar de estarem em pequenas quantidades) e também dos picos de redução na segunda região de temperatura, acima de 360 °C.

Apesar da semelhança com o perfil de redução de 0,5% Mg-Cr/H, houve uma grande supressão do percentual total de Cr reduzido no catalisador 0,5% Mg-Cr/P em relação ao catalisador 10Cr/P. A supressão do percentual total de Cr diminuiu com aumento de 0,5 para 1,0% de Mg (alcançando uma quantidade total de Cr reduzido 0,9 vezes). O perfil de redução de 1,0% Mg-Cr/P também se assemelhou bastante ao de 1,0% Mg-Cr/H, porém não superou seu percentual total de Cr reduzido. É interessante observar que espécies de cromo mais bem

definidas parecem ter se formado em 0,5% Mg-Cr/H: espécies Cr (VI) de fácil redução a 150 °C e espécies de Cr (V) em torno de 320°C.

A adição de 0,5% de cálcio ao catalisador 10Cr/P, por sua vez, conferiu características distintas a este catalisador: distintas espécies de Cr (VI) de fácil redução a 150 °C em menor concentração (0,1 vezes que 0,5% Mg-Cr/H), espécies de Cr (VI) mais fortemente ligadas ao suporte a 325 °C e espécies de Cr (V) em torno de 450 °C, somando um percentual total de cromo reduzido 1,3 vezes maior que 10Cr/P, 4,1 vezes maior que 0,5% Mg-Cr/P e 0,6 vezes menor que 0,5% Ca-Cr/H.

Curiosamente, o aumento de 0,5 para 1,0% de Ca nos catalisadores 10Cr/P modifica bastante a natureza das espécies de cromo formadas na superfície do catalisador e, assim, o perfil de redução: formam-se espécies de Cr (VI) de fácil redução em baixas concentrações e espécies de Cr (VI) e Cr (V) de difícil redução em maiores concentrações, além de uma população pequena de espécies de cromo bem dispersas no suporte, reduzindo próximo a 500°C. O percentual total de cromo reduzido neste catalisador foi 2,3 vezes maior que 10Cr/P, 1,4 vezes maior que 1,0% Mg-Cr/P e 0,3 vezes que 1,0% Ca-Cr/H.

A Tabela 19 apresenta a quantidade de cromo reduzido nas amostras dos catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com MAT.

Tabela 19 – Porcentagem de Cr presente nas amostras de catalisadores monometálicos promovidos com MAT

Catalisador	Pico 1			Pico 2			Total
	T máx (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (mol/g <sub>cat</sub> )	% de Cr reduzido	T máx (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (mol/g <sub>cat</sub> )	% de Cr reduzido	% de Cr reduzido
10Cr/P	284,8	$6,56 \times 10^{-5}$	2,3	469,6	$1,28 \times 10^{-4}$	8,1	10,4
10Cr/H	285,7	$5,04 \times 10^{-5}$	1,7	-	-	-	1,7
0,5% Mg-Cr/P	97,3	$3,70 \times 10^{-5}$	1,3	455,5	$3,52 \times 10^{-5}$	2,0	3,3
1,0% Mg-Cr/P	93,3	$2,76 \times 10^{-5}$	1,0	446,2	$1,24 \times 10^{-4}$	8,3	9,3
0,5% Mg-Cr/H	149,0	$3,27 \times 10^{-4}$	11,3	318,7	$1,30 \times 10^{-3}$	60,3	71,6
1,0% Mg-Cr/H	150,6	$3,57 \times 10^{-5}$	1,2	366,2	$1,84 \times 10^{-4}$	13,8	15,0
0,5% Ca-Cr/P	156,5	$3,72 \times 10^{-5}$	1,3	454,7	$2,72 \times 10^{-4}$	12,1	13,4
1,0% Ca-Cr/P	177,3	$4,54 \times 10^{-5}$	1,6	492,4	$2,33 \times 10^{-4}$	22,0	23,6
0,5% Ca-Cr/H	110,7	$2,75 \times 10^{-4}$	9,5	368,8	$2,20 \times 10^{-4}$	12,9	22,4
1,0% Ca-Cr/H	150,7	$8,19 \times 10^{-4}$	28,4	408,4	$2,00 \times 10^{-3}$	74,3	77,2

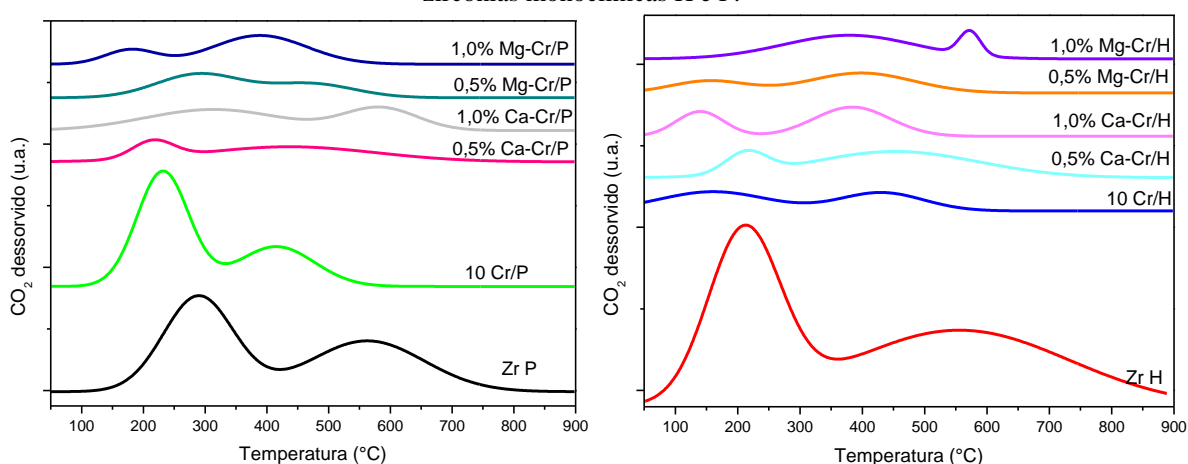
Fonte: Acervo pessoal

Notadamente a adição de MAT foi capaz de aumentar o percentual total de espécies de cromo redutíveis na superfície do catalisador monometálico 10Cr/H, mas foi particularmente mais expressiva adicionando 0,5% de Mg ou 1,0% de Ca. O aumento percentual total de espécies de cromo redutíveis na superfície do catalisador monometálico 10Cr/P só ocorreu com

a adição de Ca. Assim como na adição de K em relação ao Na, é possível que o menor raio iônico do Ca em relação ao Mg seja responsável pela maior oxidação das espécies de Cr dispersas na superfície das zircônias monoclinicas. As distintas propriedades estruturais e texturais destas zircônias obtidas por precipitação ou pelo método hidrotérmico conferiram a formação de diferentes populações de espécies de Cr(VI) e Cr(V) em diferentes proporções.

A Figura 75 apresenta os perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo promovidos por MAT suportados nas zircônias monoclinicas H e P.

Figura 75 – Perfis TPD-CO<sub>2</sub> das amostras de catalisadores de cromo promovidos por MAT suportados nas zircônias monoclinicas H e P.



(A) Precipitada (B) Hidrotérmica

Fonte: Acervo Pessoal

A Tabela 20 apresenta a quantidade de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> nas amostras dos catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com MAT.

Tabela 20 – Número de sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> dos catalisadores de cromo promovidos com MAT nos suporte P e H

Amostra	Pico 1		Pico 2	
	Sítios/g <sub>cat</sub> x 10 <sup>19</sup>	Temperatura (°C)	Sítios/g <sub>cat</sub> x 10 <sup>19</sup>	Temperatura (°C)
10Cr/P	7,29	231,6	3,73	415,0
10Cr/H	2,71	160,8	1,99	430,8
0,5% Mg-Cr/P	2,36	290,5	1,41	471,1
1,0% Mg-Cr/P	0,89	179,5	3,25	388,8
0,5% Mg-Cr/H	1,01	154,1	2,30	398,0
1,0% Mg-Cr/H	3,48	379,1	0,57	572,4
0,5% Ca-Cr/P	0,86	215,9	3,12	436,3
1,0% Ca-Cr/P	3,30	313,1	1,91	583,8
0,5% Ca-Cr/H	1,04	214,2	4,98	452,8
1,0% Ca-Cr/H	2,51	139,7	2,51	383,7

Fonte: Acervo pessoal

Verifica-se que a adição de MAT aos catalisadores monometálicos também modificou fortemente as propriedades básicas dos mesmos e teve forte influência do método de preparação das zircônias. De forma geral houve supressão do número de sítios básicos fracos dos catalisadores, mas principalmente de 10Cr/P, o que foi menos acentuada para os sítios moderadamente fracos (2º pico).

Curiosamente, a supressão dos dois tipos de sítios foi menos significativa em 1,0% Ca-Cr/P (cerca de 50%), cuja dessorção de CO<sub>2</sub> dos sítios fracos foi deslocada de 232 °C para 313 °C e dos sítios moderadamente fracos de 415 °C para 584 °C. Também para 0,5% Ca-Cr/P, houve cerca de 20% de supressão dos sítios moderadamente fracos, com dessorção a 436 °C. Vale destacar que houve um aumento de 32,5 e 63% do percentual de cromo reduzido nas amostras de 0,5% e 1,0% Ca-Cr/P, respectivamente, em relação ao catalisador 10Cr/P, relacionados à formação de espécies de cromo de Cr (VI) e Cr (V) mais fortemente ligadas ao suporte e que devem estar relacionadas aos sítios básicos mais fortes do tipo Cr(IV)-O-Zr.

Na contramão da discussão que relaciona o aumento das espécies de cromo de Cr(VI) e Cr(V) mais fortemente ligadas ao suporte com o aumento do número de sítios moderadamente fracos, destaca-se a amostra 1,0% Mg-Cr/H (que apresenta 60,3 % de Cr reduzido na segunda região de temperatura do TPR-H<sub>2</sub>), cuja densidade de sítios foi reduzida e a dessorção de CO<sub>2</sub> desses sítios foi deslocada de 430 °C para 572,4 °C. Isso sugere que a adição de MAT aos catalisadores monometálicos de cromo tem muitas diferenças da adição dos MA aos mesmos catalisadores e é ainda mais fortemente influenciada pelo método de preparação das zircônias.

A adição de 0,5% (m/m) Mg ao catalisador 10Cr/H levemente aumenta e define as duas populações de sítios observados no catalisador 10Cr/H, com leve enfraquecimento da força básica dos sítios de força moderada baixa (que dessorvem CO<sub>2</sub> em torno de 400 °C). O aumento de 0,5 para 1% (m/m) de Mg, por sua vez, causa um aumento da população destes sítios de força moderada e também uma distinta população de sítios de força moderadamente forte (570 °C).

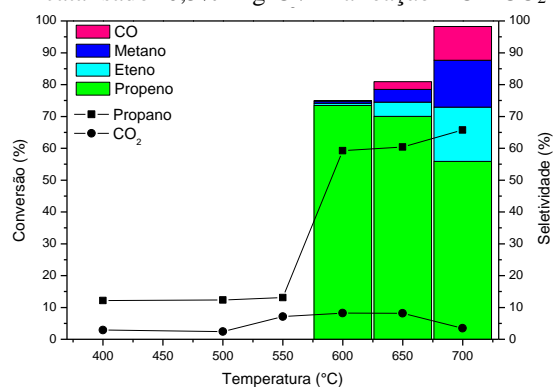
Diferentemente, entretanto, a adição de 0,5% (m/m) Mg ao 10Cr/P causa grande supressão dos sítios do catalisador, mas indica a presença das duas populações de sítios básicos, mas de forma menos definida e levemente mais fortes, cuja dessorção de CO<sub>2</sub> dos mesmos aumenta de 240 °C para 300 °C e de 410 °C para 470 °C. O aumento de 0,5 para 1% (m/m) de Mg, por sua vez, enfraquece os sítios de basicidade menor e aponta a formação de uma população de sítios mistos, com basicidade variando bastante de baixa a moderadamente alta.

A adição de 0,5% (m/m) Ca ao 10Cr/H levemente aumenta e define as duas populações de sítios observados no catalisador 10Cr/H. O aumento de 0,5 para 1% (m/m) de Ca, por sua vez, causa um aumento maior da população destes sítios. Quando 0,5% (m/m) Ca é adicionado ao catalisador 10Cr/P, como ocorrido em todas as amostras promovidas com MA ou MAT, ocorre grande supressão dos sítios básicos e também ocorre uma redistribuição das duas populações dos sítios, onde a segunda parece ter sítios mistos, com basicidade variando bastante de baixa a moderadamente alta. A basicidade dessas duas populações de sítios aumenta com o aumento para 1,0% (m/m) Ca, e sítios moderadamente fortes passam a ser observados (dessorção de CO<sub>2</sub> a 600 °C).

Nos perfis de redução destes catalisadores de Cr suportados e promovidos com MAT (Figura 75), observa-se a formação de grupos distintos de espécies de cromo que são reduzidas, assim como em maiores quantidades, as quais devem estar relacionados à basicidade observada. Notoriamente a distinção das superfícies dos suportes ZrP e ZrH é refletida nos tipos, quantidade e força dos sítios básicos dos catalisadores de cromo suportados e promovidos com MAT.

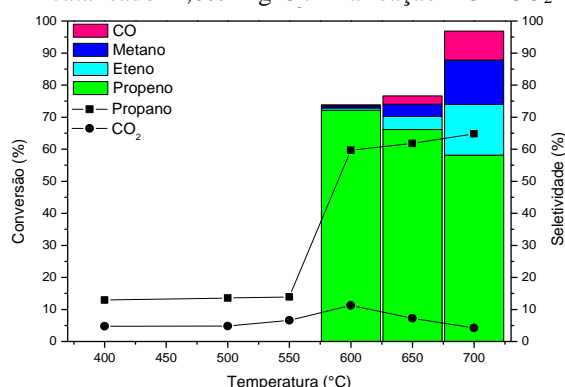
As Figuras de 76 a 83 apresentam a conversão de propano e CO<sub>2</sub>, a seletividade para propeno, eteno, metano e monóxido de carbono, para os catalisadores de cromo suportados na zircônia P promovidos com MAT, calcinados a 700°C: 0,5% Mg-Cr/P, 1,0% Mg-Cr/P, 0,5% Ca-Cr/P, 1,0% Ca-Cr/P, 0,5% Mg-Cr/H, 1,0% Mg-Cr/H, 0,5% Ca-Cr/H e 1,0% Ca-Cr/H na reação de desidrogenação oxidativa do propano com CO<sub>2</sub>.

Figura 76 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Mg-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



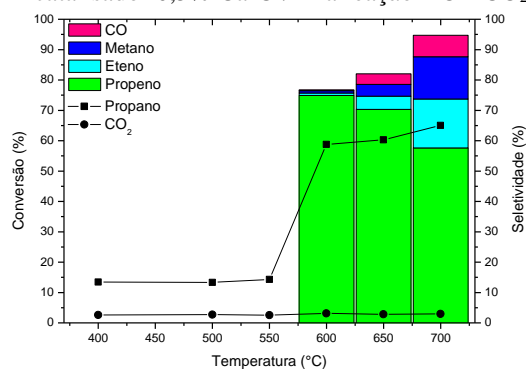
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 77 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Mg-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



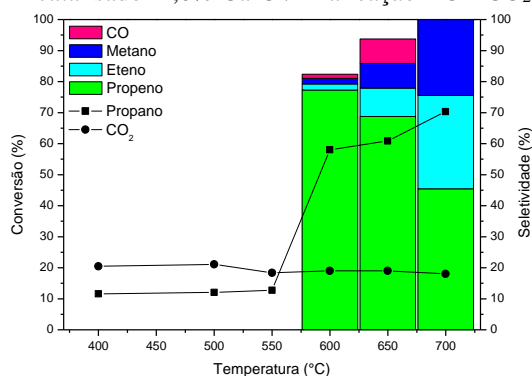
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 78 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Ca-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



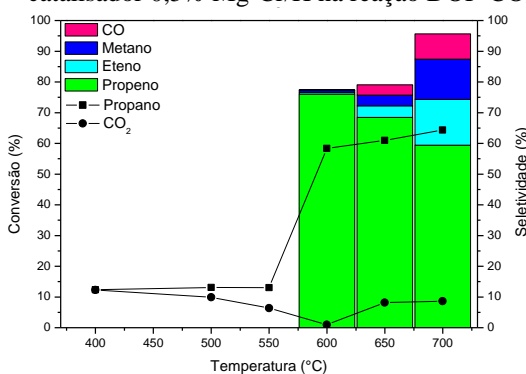
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 79 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Ca-Cr/P na reação DOP-CO<sub>2</sub>



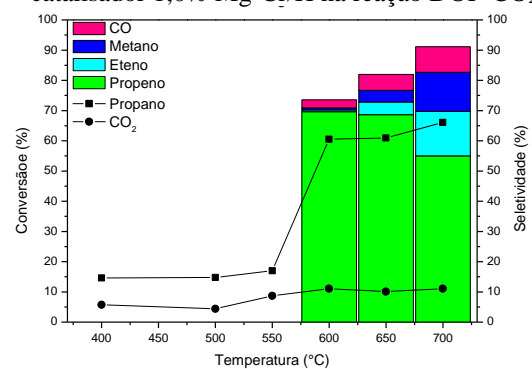
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 80 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Mg-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



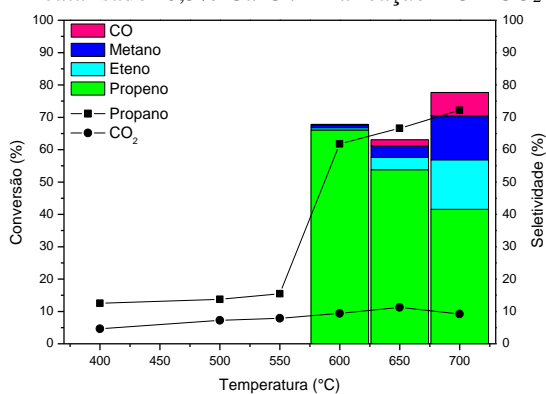
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 81 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Mg-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



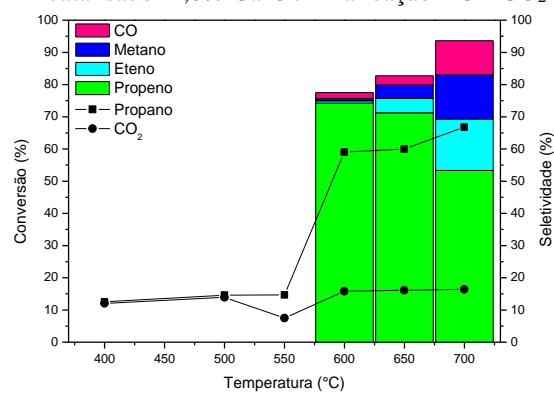
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 82 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 0,5% Ca-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 83 – Atividade a diferentes temperaturas do catalisador 1,0% Ca-Cr/H na reação DOP-CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo Pessoal

A Tabela 21 apresenta a conversão de propano e CO<sub>2</sub>, a seletividade a propano, a eteno, a metano e a monóxido de carbono, a formação de propano, a atividade catalítica considerando a quantidade de massa total de cromo teórica do catalisador como sítios ativos e a frequência de ciclos de reação (TOF) considerando a quantidade de átomos total de cromo teórica do catalisador como sítios ativos, para os catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidas com MAT na reação DOP-CO<sub>2</sub>.

Tabela 21 – Conversão de propano e CO<sub>2</sub>, Seletividade de propeno, eteno, metano e CO, rendimento de propeno, taxa de formação de propeno e frequência de ciclos de reação dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas promovidos com MAT em diferentes temperaturas para a DOP-CO<sub>2</sub>

Amostra	T (°C)	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> (%)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	Balanco de Carbono <sup>a</sup> (%)	Y <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	r x 10 <sup>-5</sup> <sup>b</sup> (mol/s.g <sub>chromo</sub> )	TOF x 10 <sup>-3</sup> <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )
0,5% Mg-Cr/P	600	59,3	8,2	73,4	0,7	0,7	0,2	25,0	43,5	4,58	3,24
	650	60,4	8,2	70,0	4,4	4,0	2,4	19,1	42,3	4,45	3,30
	700	65,7	3,5	55,9	17,1	14,7	10,6	1,8	36,7	3,86	3,59
1,0% Mg-Cr/P	600	59,7	11,3	72,1	0,7	0,7	0,3	26,1	43,1	4,52	3,26
	650	61,8	7,2	66,1	4,1	3,8	2,6	23,4	40,9	4,29	3,38
	700	64,8	4,2	58,1	15,8	13,9	9,0	3,1	37,7	3,96	3,54
0,5% Mg-Cr/H	600	58,4	0,5	76,1	0,6	0,7	0,1	22,5	44,4	4,67	3,19
	650	61,0	8,2	68,5	3,8	3,5	3,4	20,9	41,7	4,39	3,33
	700	64,3	8,6	59,4	14,9	13,1	8,2	4,4	38,2	4,02	3,52
1,0% Mg-Cr/H	600	60,5	11,0	69,6	0,5	0,7	2,7	26,4	42,2	4,44	3,31
	650	60,9	10,1	68,6	4,2	3,9	5,3	18,0	41,8	4,40	3,33
	700	66,1	11,1	55,0	14,7	12,9	8,5	8,9	36,4	3,83	3,62
0,5% Ca-Cr/P	600	58,8	3,1	74,9	0,8	0,7	0,3	23,2	44,0	4,72	3,28
	650	60,3	2,9	70,3	4,3	3,9	3,5	18,0	42,4	4,55	3,37
	700	65,0	3,0	57,6	16,1	13,9	7,1	5,3	37,5	4,02	3,63
1,0% Ca-Cr/P	600	58,0	19,0	77,3	1,9	1,8	1,4	17,6	44,8	4,93	3,32
	650	60,9	19,0	68,8	9,1	7,9	7,9	6,3	41,9	4,60	3,48
	700	70,3	18,0	45,4	30,1	26,5	23,2	-	32,0	3,52	4,02
0,5% Ca-Cr/H	600	61,8	9,4	66,1	0,7	0,8	0,2	32,2	40,9	4,27	3,36
	650	66,6	11,2	53,8	3,8	3,5	1,9	36,9	35,8	3,75	3,62
	700	72,2	9,2	41,6	15,3	13,6	7,2	22,3	30,0	3,14	3,93
1,0% Ca-Cr/H	600	59,0	15,8	74,2	0,7	0,8	1,8	22,5	43,8	4,62	3,24
	650	60,0	16,1	71,2	4,5	4,2	2,9	17,3	42,7	4,51	3,29
	700	66,8	16,4	53,3	15,9	13,7	10,6	6,4	35,6	3,76	3,67

<sup>a</sup> balanço de carbono formação de etano, outros HCs não identificados e possível coque; taxa de formação de propeno (r) calculada com base no mol de propeno formado por unidade de tempo e por massa de cromo teórica presente nas amostras testadas; <sup>c</sup> frequência de reação (TOF) calculada com base no número total teórico de átomos de cromo presente nas amostras testadas.

Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores de cromo suportados em zircônia monoclinica promovidos com MAT são ativos para a desidrogenação do propano a partir de 400 °C e apresentam conversão de propano acima de 60% (levemente superior à série de catalisadores promovidos com MA), seletividade e rendimento a propeno de aproximadamente 70% e 40% respectivamente, até 600 °C. A seletividade e rendimento a propeno são bastante afetados pelo aumento da temperatura de reação a 700 °C (aparentemente de forma mais acentuada que a observada na série de catalisadores promovidos com MA), enquanto a formação de eteno e metano aumentam fortemente.

Em geral, a conversão de propano (assim como o TOF) aumenta com a temperatura de forma contrária à seletividade a propeno, pois eteno e outros hidrocarbonetos são formados. A formação de subprodutos e possivelmente coque pela ocorrência de reações paralelas é reduzida pela adição de MAT, mais expressivamente sobre os catalisadores 10Cr/H (exceto 0,5%Ca-Cr/H).

A conversão de CO<sub>2</sub> teve forte influência do tipo e quantidade de MAT adicionado e da zircônia usada como suporte, atingindo os valores mais significativos com a adição de 1,0% de Ca, principalmente (16 a 19%, dependendo do suporte). Porém, observa-se que a conversão de CO<sub>2</sub> foi superior para praticamente todos os catalisadores de cromo suportados em zircônia monoclinica promovidos com MAT em relação aos correspondentes promovidos com MA, em todas as temperaturas.

A adição de 0,5% de Mg ao catalisador 10Cr/P leva a um pequeno aumento da conversão de propeno e seletividade a eteno (que aumenta com a temperatura), mas reduz a seletividade e de taxa de formação do propeno (que diminui com a temperatura). Porém, observa-se praticamente o dobro da conversão de CO<sub>2</sub> em relação ao catalisador 10Cr/P, a qual diminui com a temperatura de 700 °C (de forma oposta a 10Cr/P). O aumento da carga para 1,0% de Mg aos catalisadores 10Cr/P levou a resultados muito semelhantes, apesar do aumento do percentual de cromo reduzido, compondo sítios moderadamente fracos preferencialmente.

A adição de 0,5% Mg ao catalisador 10Cr/H não aumenta a conversão de propano e o TOF, mas melhora a seletividade a propeno e eteno, alcançando maiores rendimentos a propeno que 10Cr/H. Nota-se considerável redução na formação de subprodutos e possivelmente coque em relação o catalisador 10Cr/H, além de aumento da conversão de CO<sub>2</sub>, especialmente com 1,0% de Mg, sinalizando a formação de sítios ativos para a DOP-CO<sub>2</sub>.

A adição de 0,5% de Ca ao catalisador 10Cr/P não promoveu aumento na conversão de propano ou seletividades a propeno sendo, inclusive, um inibidor a maiores temperaturas. No entanto, aumentando a adição de Ca de 0,5 para 1,0 %, a seletividade a eteno foi favorecida

enquanto a formação de subprodutos e coque foi suprimida, especialmente com o aumento da temperatura. Além disso, observou-se um grande salto na conversão de CO<sub>2</sub> para 1,0 % Ca-Cr/P (quase cinco vezes maior que para 10Cr/P até 600°C), sendo este o catalisador com sítios mais ativos na DOP-CO<sub>2</sub> dentre os catalisadores promovidos com MA ou MAT neste estudo. Embora 1,0 % Ca-Cr/P tenha uma área específica ainda menor que 10Cr/P (menos da metade) e poros consideravelmente maiores (Tabela 18 e Figura 73), a preparação do catalisador promovido com Ca levou à maior formação de espécies de óxidos de cromo altamente oxidadas, como espécies dispersas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZHONG, 2015) ou espécies Cr (VI) e Cr (V) (WEGRZYNIAK, 2017). Dessa forma, a superfície deste catalisador apresentou redução do número de sítios ácidos (praticamente à metade), tanto os fracos quanto os moderadamente fracos, porém respectivamente mais fortes que os correspondentes no catalisador 10Cr/P. Assim, é possível que os sítios ativos do tipo Cr(VI)-O-Zr (moderadamente fracos) deste catalisador tenham favorecido a DOP-CO<sub>2</sub> como rota reacional de desidrogenação do propano em uma proporção relevante. Assim como para os catalisadores promovidos por Na, pode-se supor que o alargamento dos poros pela deposição dos óxidos de cromo e cálcio favoreça a ativação ou mesmo o acesso da molécula de CO<sub>2</sub> aos sítios Cr(VI)-O-Zr.

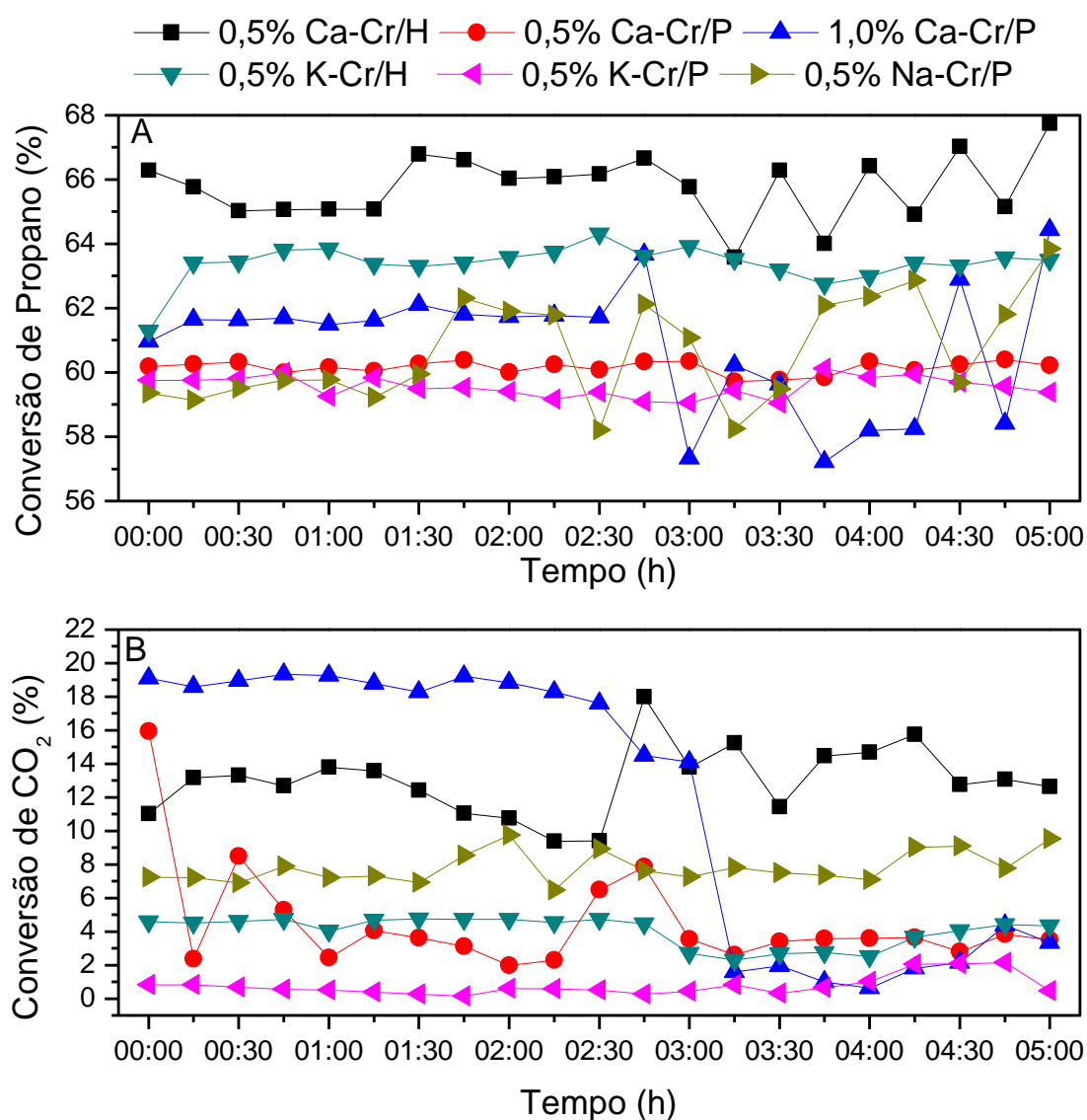
A adição de Ca ao catalisador 10Cr/H teve efeitos catalíticos semelhantes à adição ao catalisador 10Cr/P, com considerável aumento da conversão de CO<sub>2</sub>. Porém, apenas 1,0% Ca-Cr/H apresentou aumento da conversão de propano e seletividades a propeno e eteno, assim como supressão de subprodutos e coque em relação a 10Cr/H. Apesar de uma grande redução da área específica e do tamanho dos poros em relação a 10Cr/H, houve um forte aumento das espécies de cromo redutíveis neste catalisador, especialmente de óxidos de Cr(VI) redutíveis a Cr(III) (região de menor temperatura), que poderiam ser responsáveis pela composição de sítios ativos para a DOP-CO<sub>2</sub>.

Alguns catalisadores promovidos com MAT após o teste de atividade apresentaram coloração bem próximas ao do catalisador fresco, conforme mostrado na Figura 92 do Apêndice A.

### 5.3. TESTES DE ESTABILIDADE DOS CATALISADORES PROMOVIDOS POR MA E MAT NA DOP-CO<sub>2</sub>

A Figura 84 apresenta a conversão de propano e de CO<sub>2</sub> para as amostras durante o teste de estabilidade na reação DOP-CO<sub>2</sub> a 650 °C durante o período de 5 horas.

Figura 84 – Conversão de propano (A) e CO<sub>2</sub> (B) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas



Fonte: Acervo Pessoal

Para a conversão de propano durante o teste de estabilidade na reação de DOP-CO<sub>2</sub> a 650 °C, o catalisador de cromo suportado na zircônia monoclinica H promovido com 0,5% Ca apresenta melhores valores (aproximadamente 66% em média) para a conversão do propano

durante três horas aproximadamente. Após esse período até o final do teste existe uma grande oscilação para os valores da conversão do hidrocarboneto.

A conversão de propano para os catalisadores 0,5% K-Cr/H, 0,5% Ca-Cr/P e 0,5% K-Cr/P são as que apresentam melhores estabilidades ao longo de todo o teste catalítico, com valores próximos de conversão de 65%, 60% e 59%, respectivamente. Os catalisadores de cromo suportados na zircônia monoclinica P promovidos com 1,0% Ca e 0,5% Na apresentam grande instabilidade para a conversão do propano a partir de 2,5 e 2 horas de teste respectivamente.

Apesar de maiores instabilidades especialmente após 2,5 h de reação, os catalisadores testados não demonstraram tendência à desativação com o tempo, sugerindo que a promoção por MA e MAT dos catalisadores monometálicos de cromo suportados em ambas as zircônias H e P suprime a formação de coque em proporções capazes de desativar os mesmos (Tabela 22).

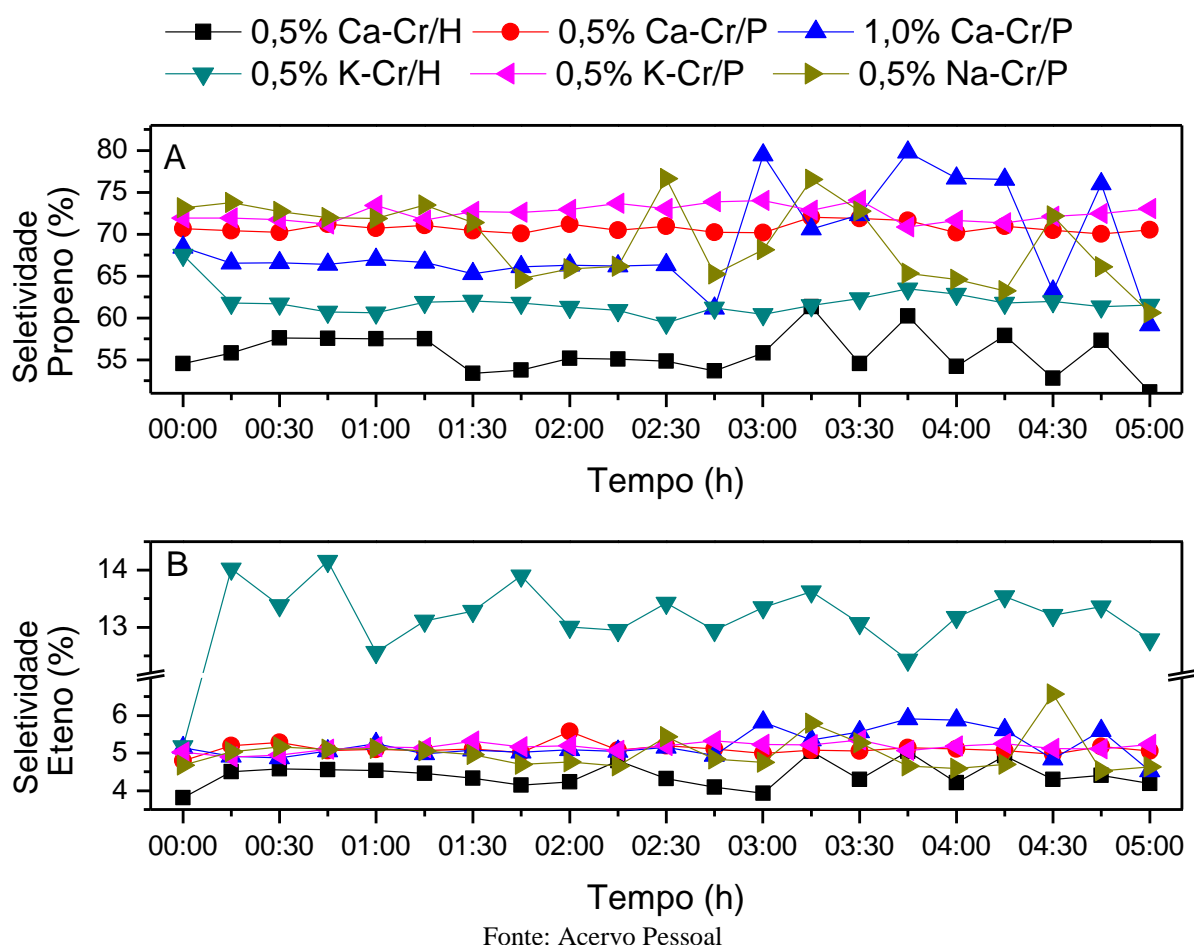
Por outro lado, para a conversão de CO<sub>2</sub> durante o teste de estabilidade na reação de DOP-CO<sub>2</sub> a 650 °C, apenas os catalisadores 0,5% Na-Cr/P e 0,5% K-Cr/P apresentam uma estabilidade razoável da conversão de CO<sub>2</sub>, mas apenas o catalisador promovido com sódio apresenta valores um pouco mais significativos para a conversão do CO<sub>2</sub> (lembrando que a conversão de CO<sub>2</sub> aumenta para 20,6% com o aumento de temperatura).

Apesar de um pouco mais oscilante, a conversão de CO<sub>2</sub> sobre o catalisador 0,5% Ca-Cr/H apresentada é de cerca de 12% ao longo dos 300 minutos. Embora decrescendo suavemente até 2,5 h, o catalisador 1,0% Ca-Cr/P apresenta uma boa conversão de CO<sub>2</sub> (em torno de 19%). Após 2,5 h há forte queda da conversão de CO<sub>2</sub> e grande oscilação da conversão de propano, sugerindo que a reação deve prosseguir pela rota da desidrogenação catalítica em razão de alguma alteração dos sítios catalíticos com o tempo de reação.

Destacam-se os catalisadores 0,5% Ca-Cr/H pela sua alta conversão de propano e 0,5% K-Cr/P pela sua estabilidade ao longo da análise. Contudo, novas análises precisam ser realizadas para confirmar os resultados devido a questões técnicas já mencionadas, para maior confiabilidade dos resultados e conclusões.

As Figuras 85 e 86 apresentam a seletividade aos hidrocarbonetos e CO para as amostras durante o teste de estabilidade a 650 °C para a reação DOP-CO<sub>2</sub> durante o período de 5 horas.

Figura 85 – Seletividade de propeno (A) e eteno (B) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas



Fonte: Acervo Pessoal

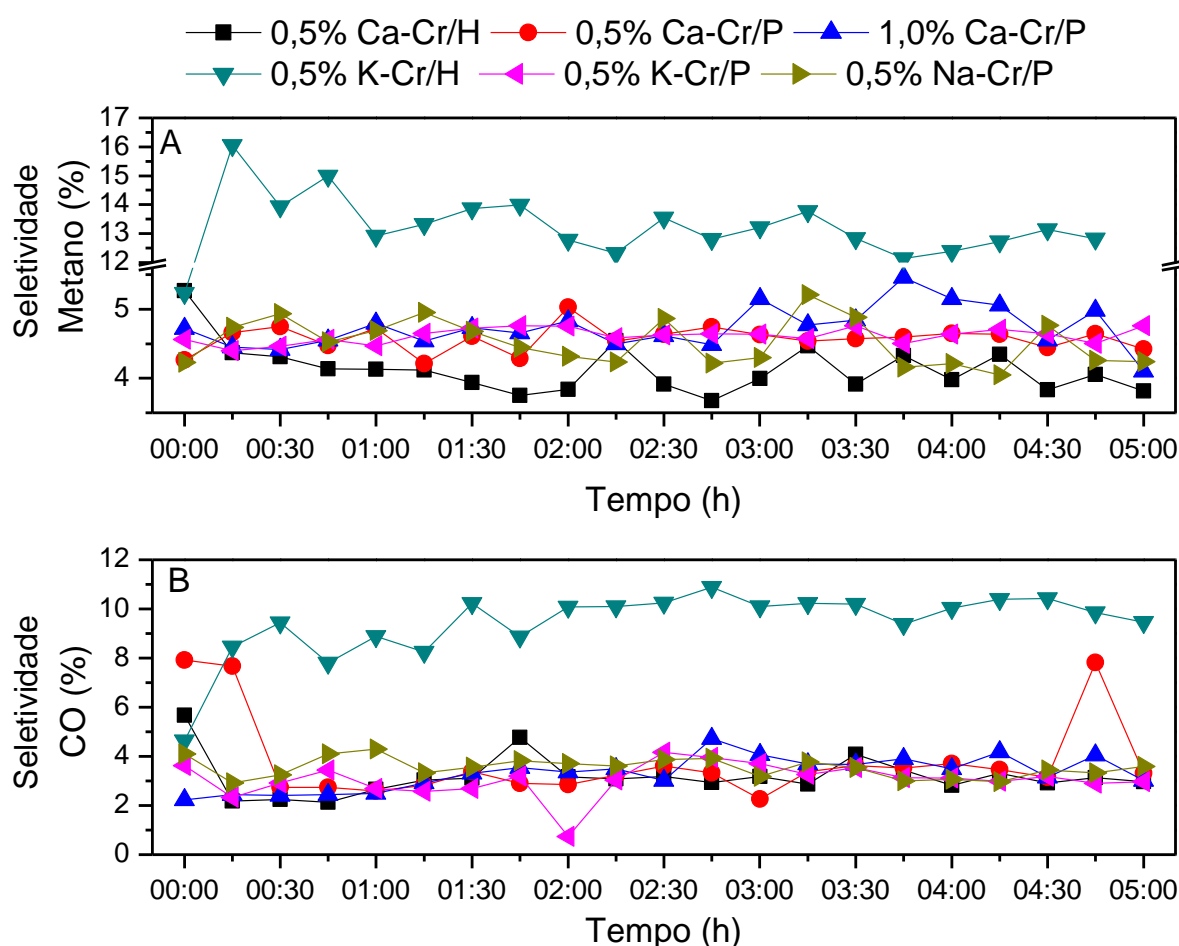
Considerável seletividade e rendimento a propeno durante 300 minutos foi principalmente observada para os catalisadores 0,5% Na-Cr/P e 1,0% Ca-Cr/P, com maior estabilidade nas primeiras 1,5 h de testes. A seletividade a propeno nos catalisadores analisados, apresenta comportamento inversamente proporcional a conversão de propano, conforme já relatado anteriormente.

Os catalisadores de monometálicos de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P, promovidos com 0,5% K e Ca apresentam melhores valores para a seletividade a propeno e estabilidade mais estável ao longo da análise, com valores médios de aproximadamente 73% e 70%, respectivamente. Contudo, apresentaram as menores conversões de propano e CO<sub>2</sub> dentre os catalisadores analisados. De forma oposta, o catalisador 0,5% Ca-Cr/H apresenta as melhores conversões de propano e CO<sub>2</sub> dentre os catalisadores analisados, mas a menor seletividade e rendimento a propeno e a eteno.

O catalisador 0,5% K-Cr/H apresenta um comportamento estável ao longo da análise, porém com seletividade a propeno de aproximadamente 60%. Os demais catalisadores analisados, apresentam comportamento mais oscilante depois de 2,5 horas de reação, porém não demonstram tendência à não formação de propeno com o tempo.

Já para a seletividade a eteno, o catalisador monometálico de cromo suportado na zircônia monoclínica H promovido com 0,5% K, apresenta a maior tendência a seletividade para o eteno, enquanto os demais catalisadores analisados apresentam valores próximos uns dos outros para seletividade e comportamento estável para formação do eteno.

Figura 86 – Seletividade de metano (A) e CO (B) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas

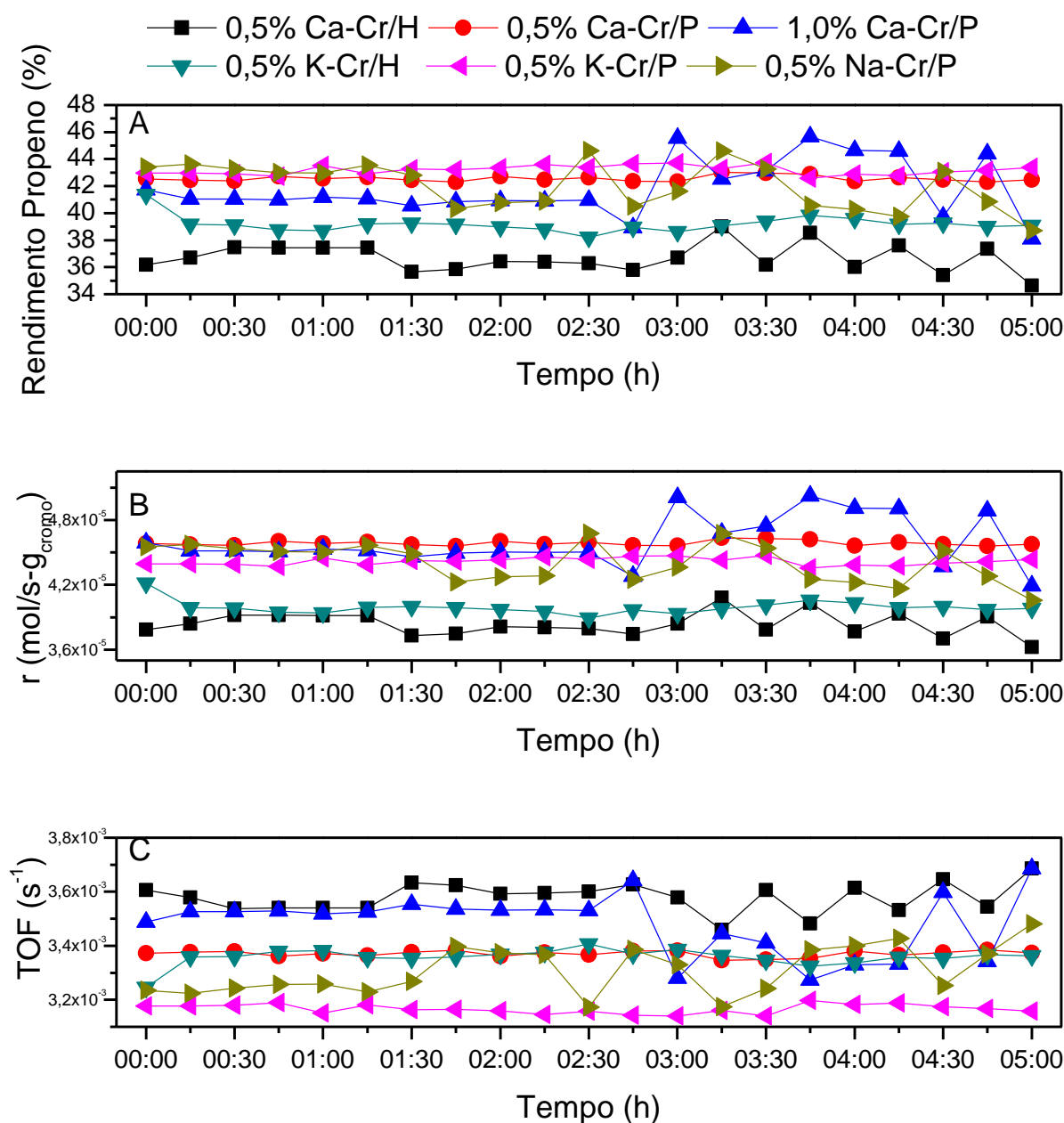


Fonte: Acervo Pessoal

Distintamente dos demais, o catalisador 0,5% K-Cr/H revela-se o mais seletivo a eteno, metano e CO dentre os catalisadores analisados, indicando que as propriedades dos sítios ativos deste catalisador são particularmente destacáveis para as reações paralelas e de reformas de hidrocarbonetos.

A Figura 87 apresenta o rendimento a propeno, a atividade catalítica e a frequência de reação para as amostras durante o teste de estabilidade a 650 °C para a reação DOP-CO<sub>2</sub> durante o período de 5 horas.

Figura 87 – Rendimento de propeno (A), Atividade catalítica (B) e frequência de reação TOF (C) dos testes de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por cálcio, potássio e sódio, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas



Fonte: Acervo Pessoal

Melhores rendimentos para o teste de estabilidade na reação de DOP-CO<sub>2</sub> a 650 °C, são encontrados para os catalisadores de cromo suportados na zircônia monoclinica P promovidos com 0,5% K e 0,5% Ca ao longo dos 300 minutos.

Analisando o efeito promotor dos metais alcalinos sobre o catalisador monometálico 10Cr/P (0,5% Na-Cr/P e 0,5% K-Cr/P), a adição de potássio confere maior estabilidade, mas a adição de sódio promove a DOP-CO<sub>2</sub>. O efeito, entretanto, depende fortemente da zircônia usada como suporte (conferindo-lhes distintas propriedades texturais e físico-químicas), pois a adição de potássio sobre o catalisador monometálico 10Cr/H (0,5% K-Cr/H) promove as reações paralelas e de reformas de hidrocarbonetos, como já mencionado.

Analisando o efeito promotor dos metais alcalinos em relação aos metais alcalinos terrosos sobre o catalisador monometálico 10Cr/P (0,5% Ca-Cr/P e 0,5% K-Cr/P), praticamente obtém-se os mesmos desempenhos catalíticos, sendo a taxa de formação do propeno e o TOF levemente superiores para 0,5% Ca-Cr/P. Observa-se um notável aumento da conversão de CO<sub>2</sub> com a adição de MAT, sinalizando a formação de sítios ativos mais seletivos à DOP-CO<sub>2</sub>. Porém tais sítios revelaram-se pouco estáveis durante a reação. Novamente, tem-se uma forte influência da zircônia usada como suporte (conferindo-lhes distintas propriedades texturais e físico-químicas).

O efeito promotor dos metais alcalinos em relação aos metais alcalinos terrosos sobre o catalisador monometálico 10Cr/H (0,5% Ca-Cr/H e 0,5% K-Cr/H) revela catalisadores bastante distintos para a desidrogenação do propano. Observa-se novamente e em maior proporção o aumento da conversão de CO<sub>2</sub> com a adição de MAT, sinalizando a formação de sítios ativos mais seletivos à DOP-CO<sub>2</sub>. Embora o catalisador 0,5% Ca-Cr/H seja mais ativo e favoreça maior conversão de CO<sub>2</sub>, a seletividade, rendimento e taxa de formação de propeno é desfavorecida. O catalisador 0,5% K-Cr/H é um pouco menos ativo e promove as reações paralelas.

O aumento do teor de MA e MAT de 0,5 para 1,0% em ambos os catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H é particularmente mais importante com os MAT, pois um aumento da conversão de CO<sub>2</sub> é observado em quase todos os catalisadores e para todas as temperaturas. Entretanto, praticamente o catalisador 1,0% Ca-Cr/H aponta reflexos de um favorecimento da reação DOP-CO<sub>2</sub> com aumento de seletividade, rendimento e taxa de formação de propeno em relação ao 10Cr/H e aos demais catalisadores promovidos.

Ao comparar a diferença da adição entre MA e MAT no desempenho catalítico dos catalisadores monometálicos de Cr/Zr, a adição de Ca apresenta resultados elevados em relação ao K, na conversão dos reagentes, na atividade e na frequência de reação. A adição de potássio apresenta maiores valores para as seletividades e rendimento a propeno.

A adição de sódio apresenta valores maiores para a conversão dos produtos e atividade comparado a adição de cálcio. A seletividade e rendimento a propeno e a frequência de reação apresentam valores oscilantes durante o tempo do teste para sódio.

Ao variar o MA, sódio apresenta valores de conversão dos produtos superiores ao potássio, porém esse apresenta maior estabilidade nos valores das conversões, seletividade e rendimento a propeno ao longo do teste, no entanto, a atividade e a TOF apresentam valores superiores para o sódio, contudo potássio apresenta uma estabilidade nos valores ao longo do tempo comparado ao sódio.

Ao variar a carga metálica do cálcio, observa-se que a menor quantidade do metal apresenta valores mais estáveis, porém o catalisador com maior teor apresenta uma queda muito grande após três horas de reação.

Após os testes de estabilidade as amostras foram submetidas a análise térmica para verificação da deposição de coque sobre a superfície catalítica.

A Tabela 22 apresenta o resultado das análises termogravimétricas para as amostras de catalisadores após o teste de estabilidade a 650 °C para a reação DOP-CO<sub>2</sub> durante o período de 5 horas.

Tabela 22 – Porcentagem reduzida da massa das amostras após a análise térmica

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial (mg)</b>	<b>% massa reduzida a 400°C</b>	<b>% massa reduzida máxima</b>
10Cr/P	-	-	0,82*
10Cr/H	-	-	6,35*
0,5% Ca-Cr/P	74,574	0,11	0,12
0,5% Ca-Cr/H	78,633	1,11	1,18
1,0% Ca-Cr/P	59,023	0,01	0,23
0,5% K-Cr/P	88,716	1,11	0,33
0,5% K-Cr/H	71,645	0,72	0,73
0,5% Na-Cr/P	48,131	0,36	0,45

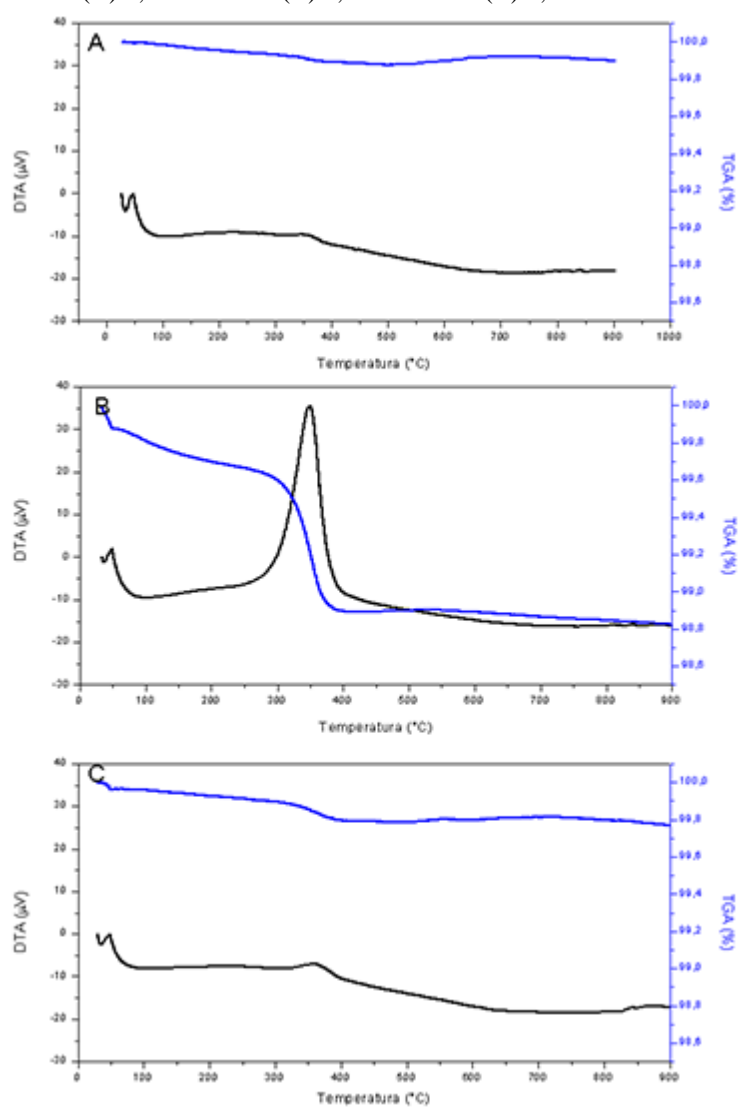
\* Valores reportados por Pereira (2018)

Fonte: Acervo pessoal

Observa-se comportamentos distintos para os catalisadores analisados, contudo existe a formação de um pico na DTA na região de 200-400 °C com diferentes intensidades, os catalisadores 0,5% Ca-Cr/H e 0,5% K-Cr/H apresentam perfis semelhantes, indicando a formação de coque na superfície.

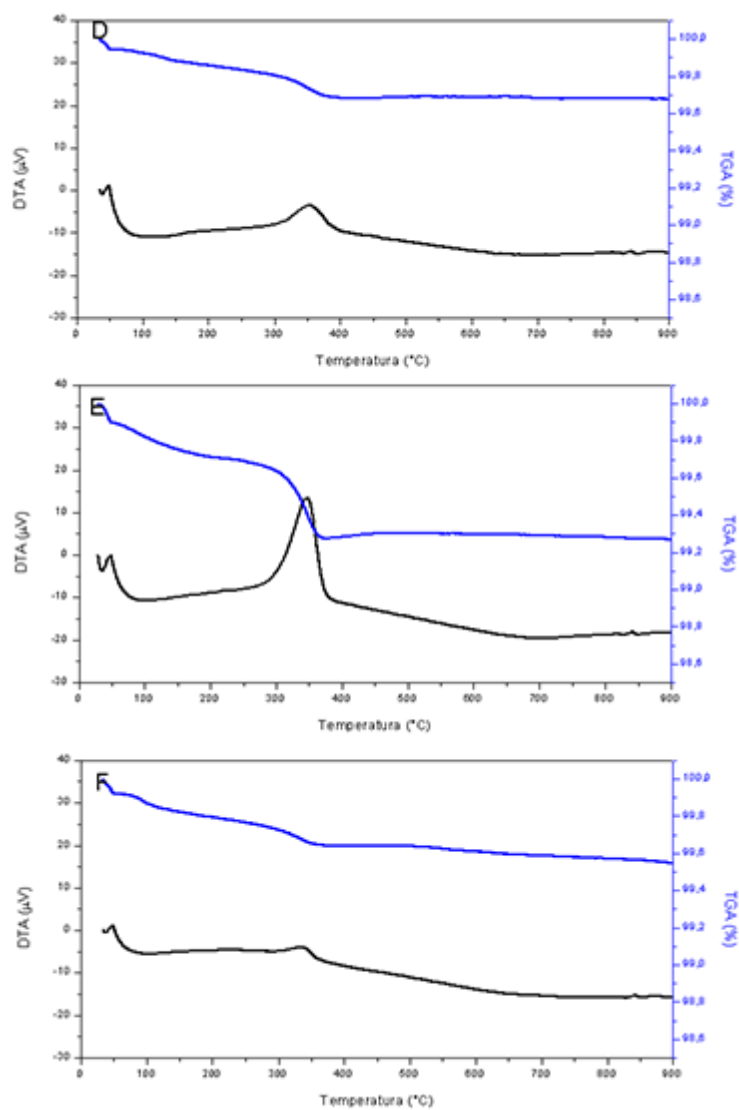
As Figuras 88 e 89 apresentam o resultado das análises termogravimétricas para as amostras de catalisadores após o teste de estabilidade a 650 °C para a reação DOP-CO<sub>2</sub> durante o período de 5 horas, em azul a análise termogravimétrica (ATG) e em preto a derivada (DTA).

Figura 88 – ATG das amostras após o teste de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por MA ou MAT, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650°C durante 5 horas.  
(A) 0,5% Ca-Cr/P (B) 0,5% Ca-Cr/H (C) 1,0% Ca-Cr/P



Fonte: Acervo pessoal

Figura 89 – ATG das amostras após o teste de estabilidade dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos por MA ou MAT, sob condições reacionais DOP-CO<sub>2</sub> a 650 °C durante 5 horas.  
(D) 0,5% K-Cr/P (E) 0,5% K-Cr/H (F) 0,5% Na-Cr/P



Fonte: Acervo pessoal

## 6. CONCLUSÕES

Zircônias monoclinicas e com baixos graus de redutibilidade foram obtidas pelas preparações através dos métodos hidrotérmico e por precipitação. Todavia apresentam significativas diferenças de sítios básicos, relacionado ao método de preparo. A adição de cromo às zircônias não alterou a fase cristalina do suporte e alcançou boa dispersão das espécies de  $\text{Cr}^{+6}$  e  $\text{Cr}^{+5}$  sobre as mesmas. Todavia, a adição do cromo levou a uma redução da área específica e volume de poros dos catalisadores, sem contudo, alterar a estrutura dos poros, indicando a deposição de espécies de cromo nesses.

O método de preparo das zircônias teve forte influência nas características dos sítios básicos dos catalisadores monometálicos de cromo: a adição de cromo à zircônia precipitada causou uma redução da força dos sítios do suporte, enquanto para a zircônia hidrotérmica a adição de cromo causou uma grande supressão dos sítios básicos do suporte. Porém, ambos os catalisadores monometálicos apresentam propriedades básicas semelhantes, evidenciando a formação de sítios fracos do tipo  $\text{Cr(III)-O-Zr}$  e moderadamente fracos do tipo  $\text{Cr(VI)-O-Zr}$  em diferentes concentrações e forças.

O catalisador 10Cr/P teve melhor desempenho que 10Cr/H na DOP- $\text{CO}_2$ , principalmente com o aumento de temperatura de 600 °C para 700 °C. Porém, as conversões de  $\text{CO}_2$  foram baixas, sinalizando que a desidrogenação do propano está ocorrendo preferencialmente por outras rotas reacionais, como a desidrogenação catalítica.

A adição de metais alcalinos (MA) aos catalisadores monometálicos de Cr foi capaz de suprimir a formação de subprodutos e de coque, especialmente com a adição de sódio, conferindo razoável estabilidade aos catalisadores promovidos por 300 minutos. Embora tal efeito tenha sido mais evidente sobre o catalisador suportado na zircônia H (0,5% Na-Cr/H), o melhor desempenho catalítico foi obtido para 0,5% Na-Cr/P em relação ao 10Cr/P e dentre todos os demais catalisadores promovidos com MA.

Uma destacável conversão de  $\text{CO}_2$  também ocorreu sobre 0,5% Na-Cr/P, indicando favorecimento da DOP- $\text{CO}_2$  de 600 °C a 700°C, mas sendo a rota preferencial de desidrogenação abaixo de 600 °C. A adição de K e o aumento do teor de 0,5 para 1,0% de MA não trouxeram benefícios significativos para os catalisadores monometálicos. Entretanto, observaram-se grandes mudanças nas propriedades texturais, percentual de Cr reduzido e tipos de sítios básicos formados, os quais sugerem que a resposta da desidrogenação catalítica do propano frente a tais propriedades destes catalisadores não tem a mesma correlação com a resposta da DOP- $\text{CO}_2$ . Sugerem ainda que a natureza do sítio catalítico para ativação do  $\text{CO}_2$

superando a concorrência desse oxidante com o propano é bem específica e permanece desafiadora.

A adição de metais alcalinos terrosos (MAT) aos catalisadores monometálicos de Cr não foi capaz de suprimir a formação de subprodutos e de coque, quando comparados aos MA, entretanto a adição de Ca, confere uma razoável estabilidade aos catalisadores promovidos por pelo menos 180 minutos. O melhor desempenho catalítico foi obtido para 1,0% Ca-Cr/P em relação ao 10Cr/P e dentre todos os demais catalisadores promovidos com MAT.

Uma destacável conversão de CO<sub>2</sub> também ocorreu sobre 1,0% Ca-Cr/P, indicando favorecimento da DOP-CO<sub>2</sub> de 600 a 700°C, mas sendo a rota preferencial de desidrogenação abaixo de 600°C. A adição de Mg e o aumento do teor de 0,5 para 1,0% de MAT não trouxeram benefícios significativos para os catalisadores monometálicos. Entretanto, observaram-se grandes mudanças nas conversões de CO<sub>2</sub> para valores maiores com a adição de 1,0% de MAT, e também para as propriedades texturais, percentual de Cr reduzido e tipos de sítios básicos formados, os quais sugerem também que a resposta da desidrogenação catalítica do propano frente a tais propriedades destes catalisadores não tem a mesma correlação com a resposta da DOP-CO<sub>2</sub>.

A adição de Mg ao catalisador 10Cr/P, apresenta diminuição no valor de sítios básicos, e percentual de Cr reduzidos, sem grandes mudanças nas propriedades texturais, já para a adição ao catalisador 10Cr/H, apresenta maiores valores de percentual reduzido de cromo comparado ao catalisador no suporte P.

Para a adição de Ca aos catalisadores monometálicos de Cr verifica-se o aumento na quantidade percentual de cromo reduzido nas amostras, independente dos suportes, os sítios de adsorção do CO<sub>2</sub> apresentam maiores valores, comparados ao catalisador 10Cr/H.

De modo geral a conversão de CO<sub>2</sub>, nos catalisadores promovidos com MAT é favorecida quando comparada com a adição de MA, indicando a ocorrência da DOP-CO<sub>2</sub> mais facilmente com os metais alcalinos terrosos.

## 7. REFERÊNCIAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico (Org.). **Perfil 2017**. Disponível em: [http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil\\_WEB.pdf](http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil_WEB.pdf). Acesso em: 01 set. 2019.

AKUNE, Takayuki *et al.* ZrO<sub>2</sub> Nanocrystals As Catalyst for Synthesis of Dimethylcarbonate from Methanol and Carbon Dioxide: catalytic activity and elucidation of active sites. **Langmuir**, [S.L.], v. 34, n. 1, p. 23-29, 20 dez. 2017.

ALMERINDO, Gizelle Inácio. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO**. 2010. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

AL-SHAFEI, Emad N. *et al.* CO<sub>2</sub>-assisted propane dehydrogenation over of zirconia-titania catalysts: effect of the carbon dioxide to propane ratios on olefin yields. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 104989, fev. 2021.

ANP. **Produção de gás natural seco, GLP, C5+, etano e propano em polos produtores – 2010-2019**. 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/dadosabertos/anuario2019/anuario-2019-abertos-tabela2.33.csv>. Acesso em: 20 nov. 2020.

ARAÚJO, Paulo Cardozo Carvalho de *et al.* Uso de carvão ativado na remoção de CO<sub>2</sub>. **Scientia Plena**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 1-9, 12 jun. 2018.

ASCOOP, Isabelle *et al.* The role of CO<sub>2</sub> in the dehydrogenation of propane over WO –VO /SiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 335, p.1-10, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.015>.

ATANGA, Marktus A. *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide **Applied Catalysis B: Environmental**, [ S.l .], v. 220, p.429 445, jan. 2018.

AZZOUZ, A. *et al.* ACID-BASE PROPERTIES OF MONTMORILLONITE AND INTERACTIONS WITH ENZYMES THROUGH REM INVESTIGATIONS. **Sciences & Technologie A**, [S.I.], n. 22, p. 89-96, dez. 2004.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira**. Rio de Janeiro: Bain & Company, 2014. 71 p.

BASTOS, Valéria Delgado. **Desafios da petroquímica brasileira no cenário global**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, mar. 2009. Disponível em: [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1845/2/BS%2029%20Desafio%20da%20petroqu%c3%admica%20brasileira\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1845/2/BS%2029%20Desafio%20da%20petroqu%c3%admica%20brasileira_P.pdf). Acesso em: 01 ago. 2020.

BELLIDO, Jorge David Alguiar. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO<sub>2</sub> modificados aplicados em reações de reforma**. 2008. 202 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BOUCETTA, C. KACIMI, M. ENSUQUE, A. PIQUEMAL, J.-Y. BOZON-VERDURAZ, F. ZIYAD, M. Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite. **Applied Catalysis A: Gen.** 356 (2009) 201–210.

BRASKEM. **O Setor Petroquímico**. Disponível em: <http://www.braskem-ri.com.br/o-setor-petroquimico>. Acesso em: 01 set. 2019.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil**. Rio de Janeiro: [S.I.], 2018. Disponível em: [http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica\\_2018.11.01.pdf](http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica_2018.11.01.pdf). Acesso em: 05 nov. 2019.

BRUM, Sarah Silva. **Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol**. 2010. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

BURRI, Abhishek *et al.* Ethylbenzene to styrene over alkali doped TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> as soft oxidant. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 495, p.192-199, abr. 2015.

CAMPOS, Magali de. **OBTENÇÃO DA ZIRCÔNIA (ZrO<sub>2</sub>) ESTABILIZADA COM ITRIA (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) VIA PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA**. 1993. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.

CHEN, Q. A. SONG H. JUN XIANG A. SU, B. S. LUSHI, A. B. SUN YIWANG A. B. ZHANG L. A. CHI. H. Isomorphous replacement in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and its effect on oxygen carrier performance. **Fuel processing technology**, vol. 146, pg 56-61. 2016

CHERIAN, M. RAO, M.S. HIRT, A.M. WACHS, I.E. DEO, G. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported Chromia Catalysts: Influence of Oxide Supports and Chromia Loading. **Journal of Catalysis**. 211 (2002) 482–495.

CORONAVIRUS desestabiliza mercado mundial de PP e PE. 2020. Plásticos em revista. Disponível em: <https://plasticosemrevista.com.br/coronavirus-desestabiliza-mercado-mundial-de-pp-e-pe/>. Acesso em: 20 set. 2020.

COTRIM, Horacimar Pinheiro. **Avaliação de processos petroquímicos**. 2011. 33 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: [https://pt.slideshare.net/HoracimarCotrim/processos-petroquimicos-i?from\\_action=save](https://pt.slideshare.net/HoracimarCotrim/processos-petroquimicos-i?from_action=save). Acesso em: 01 ago. 2020.

CUTRUFELLO, M.G. *et al.* Preparation, characterisation and activity of chromia–zirconia catalysts for propane dehydrogenation. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 434, n. 1-2, p. 62-68, ago. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.017>.

DENARDIN, Felipe Girondi. **SÍNTESE DE CARBONATO DE DIETILA A PARTIR DE ETANOL E CO<sub>2</sub> EM CATALISADORES DE ZIRCÔNIA**. 2016. 63 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

D'IPPOLITO, Silvana A. *et al.* Propane Oxidative Dehydrogenation on V–Sb/ZrO<sub>2</sub> Catalysts. **Catalysis Letters**, [S.L.], v. 122, n. 3-4, p. 252-258, 26 fev. 2008.

EPE Empresa de Pesquisa Energética. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 30 abr. 2021.

ESTADÃO CONTEÚDO. **Sem estrutura para levar gás natural a usinas, Brasil eleva importação**. 2021. Disponível em: <https://www.seudinheiro.com/2021/economia/sem-estrutura-para-levar-gas-natural-a-usinas-brasil-eleva-importacao/>. Acesso em: 05 jun. 2021

GARCIA, Janaina de Souza. **Perovskitas preparadas pelo método do citrato como catalisadores para a reação de redução de NO com CO**. 2003. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências (Físico-Química), IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GASPAR, Alexandre B. *et al.* The one-pot ethyl acetate syntheses: the role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 380, n. 1-2, p. 113-117, 31 maio 2010.

GE, Xin; ZOU, Hu; WANG, Jun; *et al.* Modification of Cr/SiO<sub>2</sub> for the dehydrogenation of propane to propylene in carbon dioxide. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 85, n. 2, p. 253–260, 2005.

GOUDARZI, Ehsan *et al.* The stability and catalytic performance of K-modified molybdena supported on a titanate nanostructured catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane. **RSC Advances**, [s.l.], v. 9, n. 21, p.11797-11809, 2019.

GRANT, J. T. *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts. **Science**, [S.L.], v. 354, n. 6319, p. 1570-1573, 1 dez. 2016. American Association for the Advancement of Science (AAAS)

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. New York: Academic Press, 1982. 303 p.

GRZYBOWSKA, B. *et al.* Chromium Oxide/Alumina Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 178, p. 687-700, 1998.

HOANG, D.L; LIESKE, H. Temperature-programmed reduction study of chromium oxide supported on zirconia and lanthana–zirconia. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 345, n. 1, p. 93-99, fev. 2000.

HOSTERT, Leandro. **CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu-K<sub>2</sub>O/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Ce, La e Al): PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N<sub>2</sub>**. 2013. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013

HU, Zhong-pan *et al.* State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. **Chinese Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.1233-1254, set. 2019

IBGE. **Pesquisa Industrial Anual - Produto - PIA-Produto**. 2018. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias\\_Extrativas\\_e\\_de\\_Transformacao/Pesquisa\\_Industrial\\_Anuar/Produto/Produto2018/tabelas\\_xls/tabelas\\_PIAProd\\_2018.xlsx](ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias_Extrativas_e_de_Transformacao/Pesquisa_Industrial_Anuar/Produto/Produto2018/tabelas_xls/tabelas_PIAProd_2018.xlsx). Acesso em: 02 ago. 2020.

ICIS. **Propylene Production and Manufacturing Process**. [S. l.], 21 set. 2010. Disponível em: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/06/9076456/propylene-production-and-manufacturing-process/>. Acesso em: 8 nov. 2019.

IFA (Alemanha). **GESTIS Substance Database**: propene. Propene. Disponível em: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_en/010100.xml?f=templates\\$fn=default.htm](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010100.xml?f=templates$fn=default.htm). Acesso em: 20 jul. 2020.

IMPORTAÇÃO de Gás Natural e liquefeito. 2021. Disponível em: <https://www.fazcomex.com.br/blog/importacao-de-gas-natural-e-liquefeito/>. Acesso em: 05 jun. 2021.

JUNG, K. T.; BELL, A. T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, p. 27-42, 2000.

KAJAMA, M. N. *et al.* Hydrogen permeation using nanostructured silica membranes. **Sustainable Development And Planning VII**, [S.L.], p. 447-456, 19 maio 2015.

LAPIDUS, A. L.; AGAFONOV, Yu A.; GAIDAI, N. A.; *et al.* Effect of the introduction of alkaline promoters into chromium oxide catalysts for propane dehydrogenation in the presence of CO<sub>2</sub>. **Solid Fuel Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 14–22, 2012.

LETICHEVSKY, Sonia. **EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS MISTOS CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> OBTIDOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Inorgânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LI, Huiyun *et al.* Dehydrogenation of ethylbenzene and propane over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts in the presence of CO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 8, n. 9, p. 1317-1322, set. 2007.

LI, Shuangshuang *et al.* Cerium-modified Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation. **Journal Of Energy Chemistry**, [S.L.], v. 43, p. 155-164, abr. 2020

MEIRELLES, Livia Braga. **CARACTERIZAÇÃO DA NAFTA PETROQUÍMICA PARA PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS**. 2014. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MICROMERITICS. **Gas Adsorption Theory**. Disponível em: [https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas\\_Adsorption\\_Theory\\_poster.pdf](https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf). Acesso em: 27 abr. 2021.

MOREIRA, Fabrícia de Souza. **A integração refino petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente mercado de petroquímicos.** 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/a-integracao-refino-petroquimica.pdf>. Acesso em: 16 set. 2019.

MUKHERJEE, Deboshree; PARK, Sang Eon; REDDY, Benjaram M. CO<sub>2</sub> as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 16, p. 301–312, 2016.

NANOBUSINESS. **ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA – BET.** Disponível em: <http://nanobusiness.com.br/servicos/ensaios-analises-tecnicas/area-superficial-especifica-bet/>. Acesso em: 02 set. 2020.

NERI, G *et al.* Ca-doped chromium oxide catalysts supported on alumina for the oxidative dehydrogenation of isobutane. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 260, n. 1, p. 75-86, 25 mar. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.002>.

OLIVEIRA, João F. S. de *et al.* Effect of CO<sub>2</sub> in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over Cr/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 558, p.55-66, maio 2018.

OLIVEIRA, João F. S. **Estudo do efeito do CO<sub>2</sub> na reação de desidrogenação oxidativa do propano sobre catalisadores de cromo suportados em zircônia.** 2014. 110f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

OTROSHCHENKO, Tatyana *et al.* ZrO<sub>2</sub>-Based Alternatives to Conventional Propane Dehydrogenation Catalysts: active sites, design, and performance. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 54, n. 52, p. 15880-15883, 13 nov. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201508731>.

PEREIRA, Felipe Albino. **EFEITO DE CO<sub>2</sub> NA DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO SOBRE CATALISADORES DE Cr/ZrO<sub>2</sub> PROMOVIDOS COM Ni OU Fe.** 2018. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

PEREIRA, Mírian da Silva Costa. **Caracterização de catalisadores usados na oleoquímica.** 2010. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

PEREIRA, Roberta Alves. **Análise dos Principais Processos Críticos para Produção de Insumos Petroquímicos e sua Evolução Tecnológica.** 2010. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PIERRI, J. J. *et al.* Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Cerâmica**, [S.L.], v. 51, n. 317, p. 8-12, mar. 2005.

PLOTKIN, Jeffrey S. The Propylene Quandary. *In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Discover Chemistry*. [S. l.], 8 ago. 2016. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-quandary.html>. Acesso em: 1 nov. 2019.

PRAXAIR. **What is Propylene?** 2020. Disponível em: <https://www.praxairusa.com/about-us/frequently-asked-questions/what-is-propylene>. Acesso em: 20 jul. 2020.

PROPYLENE production, consumption and trade balance: Propylene Consumption by Derivatives in EU15+Norway (2018). *In: PETROCHEMICALS EUROPE. European Market Overview*. [S. l.], [2019?]. Disponível em: <https://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/petrochemicals-facts-and-figures/european-market-overview/>. Acesso em: 8 nov. 2019.

REUTERS STAFF. **Braskem tem prejuízo trimestral de quase R\$3 bilhões**. 2020. Disponível em: <https://br.reuters.com/article/businessNews/idBRKBN21M0P7-OBRBS>. Acesso em: 20 jul. 2019.

RODRIGUES, Renata Maria de Lima. **Síntese, caracterização e aplicações na desidrogenação oxidativa de propano de materiais tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al com diferentes ânions de compensação**. 2014. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

ROMBI, E *et al.* Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 251, n. 2, p. 255-266, 30 set. 2003.

ROSS, Julian R.H. *et al.* The Kinetics and Mechanisms of Catalytic Reactions. **Contemporary Catalysis**, [S.L.], p. 171-173, 2019.

ROSSI, Sergio de *et al.* Propane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 81, n. 1, p.113-132, jan. 1992.

SANTHOSHKUMAR, M.; HAMMER, N.; RONNING, M.; *et al.* The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 116–128, 2009.

SATO, A. G. *et al.* Effect of the ZrO<sub>2</sub> phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 1–17, 2013.

SCHERRER, P. NACHRICHTEN, G. GESELL 2 (1918) 98 apud PEREIRA. Felipe Albino. **Efeito de CO<sub>2</sub> na desidrogenação oxidativa do propano sobre catalisadores de Cr/ZrO<sub>2</sub> promovidos com Ni ou Fe**. 2018. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

SHISHIDO, Tetsuya *et al.* Role of CO<sub>2</sub> in dehydrogenation of propane over Cr based catalysts. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 185, n. 1, p.151 156, maio 2012.

SILVA, Orlando Ramon Flores; BURLAMAQUI, Rafael Talyuli Vieira. **FATORES CRÍTICOS DE OPERAÇÃO EM TORRES DE LAVAGEM CÁUSTICA**. 2018. 73 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/6989/1/TCC-Orlando%20e%20Rafael.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2020.

SILVESTER, Lishil *et al.* NiO supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 40, n. 24, p.7490-7501, jun. 2015.

SIMBA, B. G. **Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) submetidas à transformação martensítica precoce**. 2011, 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP. 2011

SOHN, Jong Rack *et al.* Preparation and characterization of chromium oxide supported on zirconia. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 28, n. 17, p. 4651-4659, 15 fev. 1993.

SOHN, J. R.; RYU, S. G. Surface characterization of chromium oxide-zirconia catalyst. **Langmuir**, v. 9, n. 18, p. 126–131, 1992

THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY. **Basic chemical: Propene**. [S. l.], 26 jan. 2017. Disponível em: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/propene.html>. Acesso em: 1 nov. 2019.

TAKEHIRA, Katsuomi; OHISHI, Yoshihiko; SHISHIDO, Tetsuya; *et al.* Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 404–416, 2004

TATAGIBA, Marcus Vinicius Franquine. **EM MEIO À PANDEMIA, BRASIL ELEVA COMPRAS DE TRIGO, FERTILIZANTES E BENS PARA INDÚSTRIA DE TRANSFORMAÇÃO**. 2020. Disponível em: <https://www.abracomex.org/em-meio-a-pandemia-brasil-eleva-compras-de-trigo-fertilizantes-e-bens-para-industria-de-transformacao>. Acesso em: 20 jul. 2020.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 808-818, dez. 2001.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 1 out. 2015

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Fluid catalytic cracking is an important step in producing gasoline**. 2012. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=9150>. Acesso em: 20 ago. 2020.

WANG, Jijie *et al.* A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Science Advances**, [S.L.], v. 3, n. 10, p. 1-10, out. 2017.

WANG, Shaobin; ZHU, Z. H.. Catalytic Conversion of Alkanes to Olefins by Carbon Dioxide Oxidative Dehydrogenation - A Review. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 18, n. 4, p.1126-1139, jul. 2004.

WANG, Shaobin *et al.* Effect of promoters on catalytic performance of Cr/SiO<sub>2</sub> catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide. **Catalysis Letters**, [S.L.], v. 73, n. 2/4, p. 107-111, 2001.

WĘGRZYŃIAK, A. *et al.* High-performance Cr-Zr-O and Cr-Zr-K-O catalysts prepared by nanocasting for dehydrogenation of propane to propene. **Catalysis Science & Technology**, [S.L.], v. 7, n. 24, p. 6059-6068, 2017.

XIE, Zean *et al.* Facile in situ synthesis of highly dispersed chromium oxide incorporated into mesoporous ZrO<sub>2</sub> for the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, [S.L.], v. 372, p. 206-216, abr. 2019.

ZHANG, Xuezheng *et al.* Chromium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Propane Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation Catalysts. **Catalysis Letters**, [S.L.], v. 83, n. 1/2, p. 19-25, 2002.

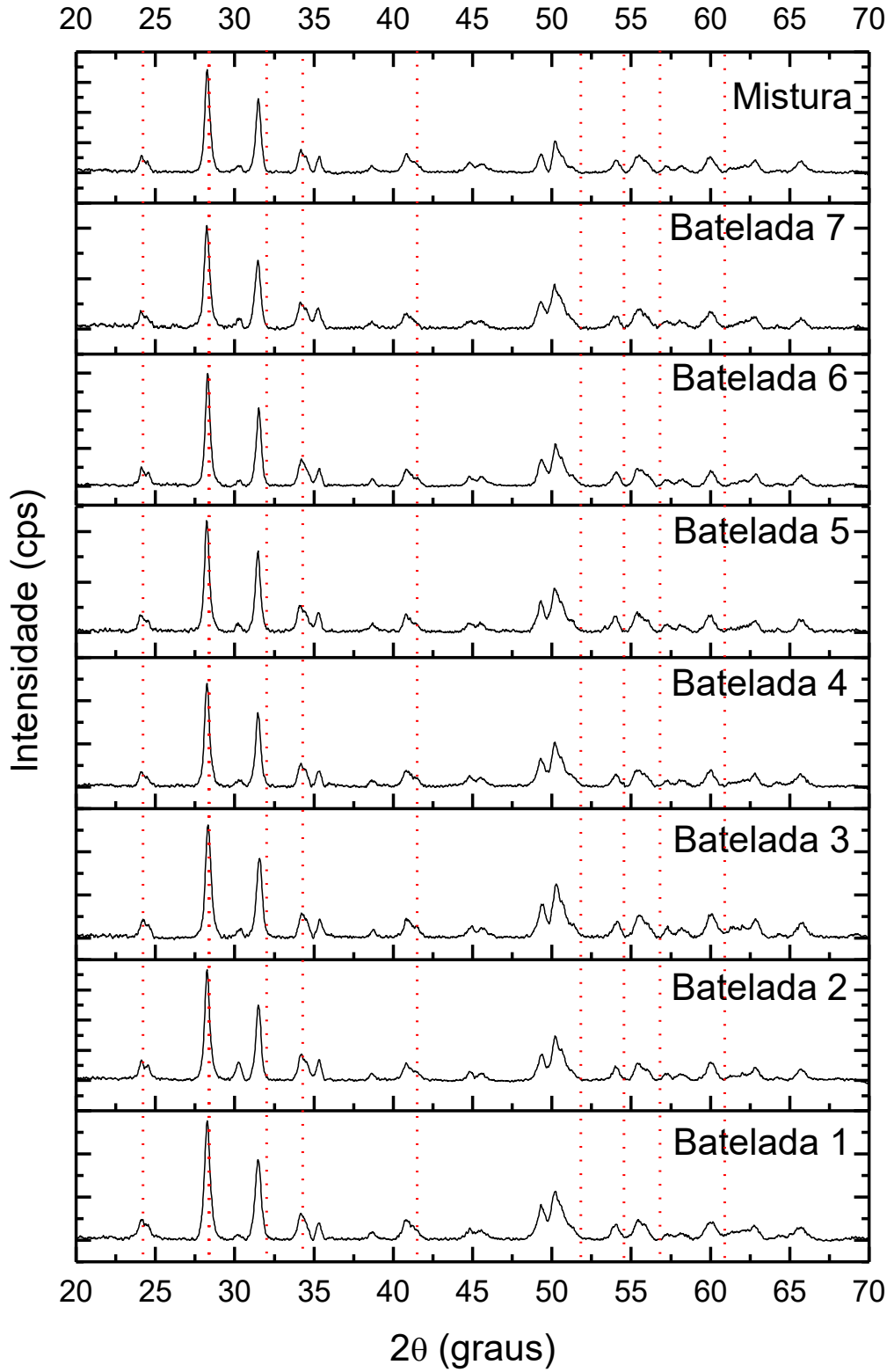
ZHANG, Yaoyuan *et al.* The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO<sub>2</sub> in non-oxidative propane dehydrogenation. **Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 371, p. 313-324, mar. 2019

ZHONG, Lei *et al.* Structure-activity relationship of Cr/Ti-PILC catalysts using a pre-modification method for NO oxidation and their surface species study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 15036--15045, 2015.

ZUKAL, Arnošt; MAYEROVÁ, Jana; ČEJKA, Jiří. Alkali metal cation doped Al-SBA-15 for carbon dioxide adsorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 12, n. 20, p.5240-5247, 2010

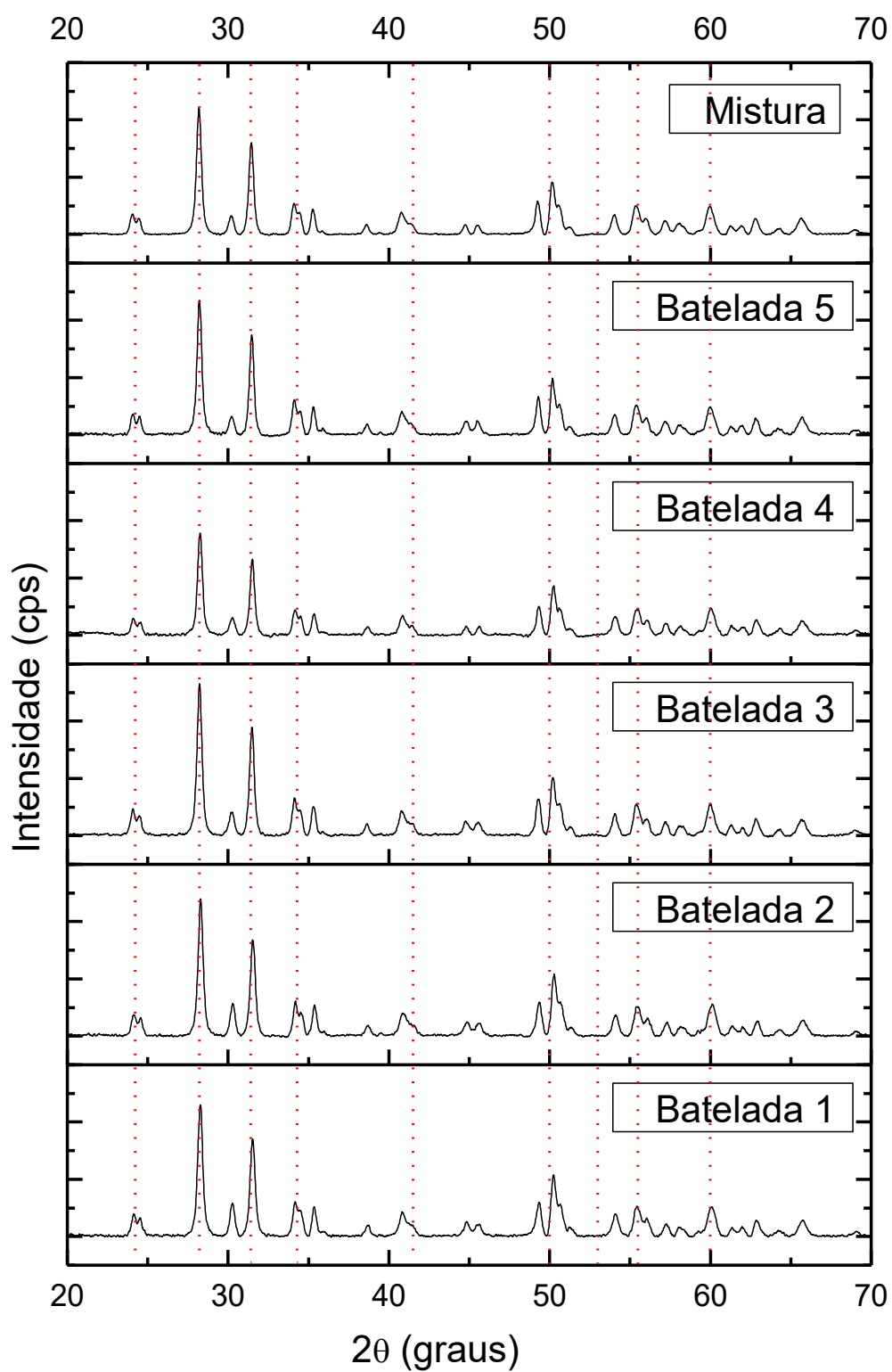
8. APÊNDICE A

Figura 90 – DRX das amostras de zircônia precipitada



Fonte: Acervo pessoal

Figura 91 – DRX das amostras de zircônia hidrotérmica



Fonte: Acervo pessoal

Figura 92 – Catalisadores de cromo suportados em zircônias monoclinicas promovidos com MAT após a reação de atividade



Fonte: Acervo pessoal