

Influência da Síntese da ZrO_2 Monoclínica e dos Promotores MA e MAT no Catalisador Cr/ZrO_2 para Desidrogenação Oxidativa de Propano com CO_2

João Pedro Bueno de Oliveira¹, Adriana Paula Ferreira Palhares^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – Departamento de Engenharia Química *apf@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho busca avaliar o efeito da síntese da ZrO_2 monoclínica e da adição de MA ou MAT nas propriedades dos catalisadores de Cr/Zr aplicados à DOP com CO_2 . Foram sintetizados 2 catalisadores à base de Cr (10%), suportados em zircônias monoclínicas obtidas através dos métodos hidrotérmico (Zr H) e de precipitação (Zr P). Ambos foram promovidos com 0,5 e 1,0% de Na ou K (MA) ou de Mg ou Ca (MAT). Ambos os catalisadores monometálicos apresentam propriedades básicas semelhantes, evidenciando a formação de sítios fracos do tipo $Cr(III)-O-Zr$ e moderadamente fracos do tipo $Cr(VI)-O-Zr$ em diferentes concentrações e forças: a adição de cromo à Zr P causou uma redução da força dos sítios do suporte enquanto na Zr H causou uma grande supressão dos sítios básicos do suporte. A promoção com MA ou MAT dos catalisadores não alterou a cristalinidade dos mesmos e nem o rendimento de propeno, mas aumentou o percentual de Cr reduzido e a quantidade de espécies de cromo redutíveis a temperaturas mais altas, além de apresentar grande modificação das suas propriedades básicas sob forte influência do método de preparação das Zr . Além disso, maiores conversões de CO_2 e redução de formação de coque foram alcançadas, sugerindo a relação de tais propriedades com a formação de propeno através do mecanismo da DOP- CO_2 , o que possivelmente também pode estar correlacionado a uma maior estabilidade desses catalisadores, principalmente no catalisador suportado na zircônia obtida pelo método hidrotérmico.

Palavras-chave: zircônia monoclínica, método hidrotérmico, precipitação, cromo, metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, desidrogenação oxidativa, propano, CO_2 .

ABSTRACT - The present work aims to evaluate the effect of the synthesis of monoclinic ZrO_2 and the addition of MA or MAT on the properties of Cr/Zr catalysts applied to DOP with CO_2 . Two Cr -based researches (10%) supported on monoclinic zirconias obtained through the hydrothermal (Zr H) and precipitation (Zr P) methods, were synthesized. Both were elevated with 0.5 and 1.0% of Na or K (MA) or Mg or Ca (MAT). Both monometallic catalysts present similar basic properties, evidencing the formation of weak $Cr(III)-O-Zr$ type sites and moderately weak $Cr(VI)-O-Zr$ type sites at different concentrations and strengths: the addition of chromium to Zr P caused a reduction in the strength of the support sites, while for Zr H caused a great suppression of the basic sites of the support. The promotion of the catalysts with MA or MAT did not alter their crystallinity or the propylene yield, but increased the percentage of reduced Cr and the amount of reducible chromium species at higher temperatures, in addition to presenting a great modification of their basic properties under strong influence of the Zr preparation method. In addition, higher CO_2 conversions and reduction of the formation of coke were achieved, suggesting the relationship of such properties with the formation of propylene through the DOP- CO_2 mechanism, which may also possibly be correlated to a greater stability of these catalysts, specially in the catalyst supported on zirconia obtained by hydrothermal method.

Keywords: monoclinic zirconia, hydrothermal method, precipitation, chromium, alkali metals, alkaline earth metals, oxidative dehydrogenation, propane, CO_2 .

Introdução

A demanda de propeno tem aumentado significativamente nos últimos anos, principalmente para a fabricação de polipropileno. No Brasil, houve um aumento de 30,5% na produção entre os anos de 2017 e 2019 (1).

A desidrogenação oxidativa do propano (DOP) é um processo catalítico importante em várias aplicações industriais, particularmente na produção de propeno. É um processo exotérmico que proporciona maior estabilidade ao catalisador em relação à desidrogenação não oxidativa (DCP) devido à redução da deposição de coque na superfície do catalisador oxidativa (2). A DOP utilizando CO_2 como oxidante moderado vem sendo estudada como

uma proposta ambientalmente mais interessante (2-4). Por outro lado, a principal limitação da DOP é a formação de subprodutos, como CO_x , termodinamicamente mais favorecido que a formação da olefina correspondente, ocasionando uma diminuição na seletividade aos produtos desejados, com o aumento da conversão de alcano (2).

Catalisadores de Cr são conhecidos por catalisar uma gama de importantes reações industriais como oxidações, polimerização, hidrogenação-desidrogenação, além de apresentarem boa seletividade a propeno, mas com baixa conversão de propano (3,4). Mas uma forte interação entre o cromo e a zircônia usada como suporte tem sido reportada, em razão desta estabilizar as espécies de Cr^{+5} e

Cr^{+6} na superfície do catalisador, produzindo mais locais ativos de Cr^{+3} na reação, dando origem a um aumento na atividade de desidrogenação e auxiliando no mecanismo de Mars-van Krevelen na reoxidação cíclica do Cr (5).

A fase monoclinica da zircônia quando comparada com a fase tetragonal é relacionada a melhores resultados para a conversão e seletividade para a DOP (2,6). A seletividade a propeno na DCP sobre catalisadores de Cr suportados na fase monoclinica da zircônia é atribuída a uma maior proporção de sítios de Zr ativos do que os sítios responsáveis pela formação de coque (6).

Oliveira et al verificaram que uma menor quantidade de coque é depositada sobre a superfície de catalisadores à base de cromo suportados em zircônia, utilizando-se o CO_2 como oxidante na DOP (5). Catalisadores com baixo teor de cromo ($\leq 5\%$), quando comparados aos catalisadores com teor de cromo $\geq 10\%$, apresentaram maior atividade, mas também uma desativação mais rápida (5).

Estudos verificaram que a adição de promotores de metais alcalinos em catalisadores de Cr para a reação de DOP resultou no aumento da seletividade e estabilidade do catalisador (7). Segundo Neri et al. (2004), a presença de Ca em catalisadores de Cr/alumina altera a distribuição dos sítios ativos, promovendo a formação de espécies dispersas de Cr^{6+} , aumentando a basicidade e a atividade na desidrogenação oxidativa do isobutano (8).

Neste contexto, o presente trabalho busca avançar na compreensão do efeito da síntese da ZrO_2 monoclinica e da adição de MA ou MAT nas propriedades dos catalisadores de Cr/Zr aplicados à DOP com CO_2 , bem como no entendimento da natureza desses sítios ativos para a DOP.

Experimental

Preparação dos suportes

Método de Precipitação: Gotejou-se lentamente uma solução de hidróxido de amônio 6 mol/L sobre uma solução de oxicloreto de zircônio 0,4 mol/L sob agitação constante, até a mistura atingir pH 11, deixando-a sob agitação por 3 h. A lavagem e centrifugação do material foi efetuada até que o pH do sobrenadante fosse igual a 7. Descartando o sobrenadante, o material foi levado para secar em estufa por 12 h a 105 °C. Após a secagem, foi desaglomerado e uniformizado através da passagem em peneira de 35 Mesh. O material foi calcinado em fluxo de aproximadamente 100 mL/min de ar sintético a 900 °C durante 4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os suportes foram nomeados de Zr P.

Método Hidrotérmico: Gotejaram-se lentamente 40 mL uma solução de hidróxido de amônio 6 mol/L sobre uma solução de nitrato de zirconila contendo 4,22 g em 10 mL de água ultrapura, sob agitação constante por 1 h. O conteúdo foi transferido para uma autoclave com copo de Teflon, levando para estufa a 180 °C por 72 h. A lavagem e centrifugação do material foi efetuada até que o pH do sobrenadante fosse igual a 7. Descartando o sobrenadante,

o material foi levado para secar em estufa por 12 h a 105 °C. Após a secagem, o material foi desaglomerado e uniformizado através da passagem em peneira de 35 Mesh. O material foi calcinado em fluxo de aproximadamente 100 mL/min de ar sintético a 900 °C durante 4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os suportes foram nomeados de Zr H.

Preparação dos catalisadores

A quantidade necessária de precursor nitrato de cromo para se obter 10% (m/m) de cromo na massa final do catalisador foi adicionada à 20 mL de uma solução de água ultrapura para cada 1 g de suporte. O balão contendo a solução ficou sob agitação por 30 min no evaporador rotativo e, após a impregnação, evaporou-se toda a água pelo sistema a vácuo e aquecimento a 95 °C. Em seguida, o balão foi levado para a estufa a 105 °C por 12 h. Calcinaram-se os catalisadores Cr/Zr a 700 °C durante 4 h, sob fluxo de ar sintético (100 mL/min) e com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após a calcinação os catalisadores foram nomeados de 10Cr/P e 10Cr/H. Os catalisadores monometálicos calcinados, contendo 10% (m/m) de cromo passaram novamente pela mesma metodologia a fim de se impregnar 0,5% ou 1,0% (m/m) de sódio ou potássio (MAs) ou cálcio ou magnésio (MAT) (utilizando-se os nitratos como precursores). Os catalisadores promovidos calcinados foram nomeados de 0,5 ou 1,0% Ca ou Mg-Cr/P e 10Cr/ou H.

Caracterizações

A difração de raios X foi realizada pelo método do pó em um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54$ Å), filtro de Ni, passo de 0,02, corrente de 10 μA , voltagem de 30 kV e velocidade de 2,0 °/min.

As análises de área específica foram realizadas em um equipamento ASAP 2020, com pré-tratamento para desgaseificação através do aquecimento da amostra a 200°C por 2 h, sob vácuo. Em seguida, a amostra foi submetida à análise através da adsorção de N_2 a -196 °C.

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas no equipamento AutoChem II 2920. Aproximadamente 50mg das 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 2 h. 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_2/N_2 .

As análises de dessorção de CO_2 à temperatura programada foram realizadas no equipamento AutoChem II 2920 com 100 mg de amostra, submetidas a um pré-tratamento sob fluxo de N_2 (30 mL/min) e aquecidas a 600 °C (40 °C/min), mantendo-se a temperatura por 1 h. Na sequência, a amostra pré-tratada foi resfriada até 50 °C e submetida um fluxo de CO_2 de 30 mL/min por 2 h, de modo a garantir a adsorção do CO_2 . Após esta etapa de quimissorção, o sistema foi purgado com fluxo de N_2 por

30 min para remover o CO₂ fisissorvido. 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 N₂.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos preliminares sob condições de DOP-CO₂ foram realizados em uma unidade 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. Foram utilizados 100 mg de catalisador e um fluxo de alimentação de 20 mL/min da mistura CO₂:Propano:He (3,4 ml/min; 1,66 ml/min; 14,94 ml/min). Os testes de atividade em função da temperatura, foram realizados a 600 °C, 650 °C e 700 °C. A 650 °C procedeu-se o teste de estabilidade por 300 min. Por questões técnicas a análise foi considerada preliminar ou semiquantitativa 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.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas ZrH e Zr P. Os picos característicos mais intensos dos óxidos presentes na amostra são: zircônia monoclinica (os dois mais intensos (28,2 e 31,4°)) e óxido de cromo (2θ = 33,8 e 36,1° (JCPDS. 82-1484)).

A adição de MA ou MAT aos catalisadores 10Cr/H e 10Cr/P (não apresentados) não alterou a fase cristalina dos respectivos catalisadores não surgiram fases relacionadas aos óxidos dos MA ou MAT promotores. O sutil crescimento dos cristalitos (Tabela 1) é esperado em razão dos catalisadores terem passado novamente por mais uma etapa de calcinação, o que provocou uma maior aglomeração das partículas nestes cristalitos, porém sem alterar a fase cristalina da zircônia.

Houve grande redução da área específica dos catalisadores suportados na Zr P promovidos por MA e MAT. Nenhuma diferença significativa foi notada com relação à promoção por Na ou K, exceto de que o aumento de 0,5 para 1,0% de K reduziu o diâmetro dos poros, num efeito oposto ao demais catalisadores. O aumento de 0,5 para 1,0% dos MAT causou menor impacto na redução da área. O diâmetro de poros, entretanto, aumentou significativamente nos catalisadores 10Cr/P promovidos com MAT, passando de meso para macroporos, o que sugere uma deposição superficial desses promotores, formando uma camada externa nesta textura.

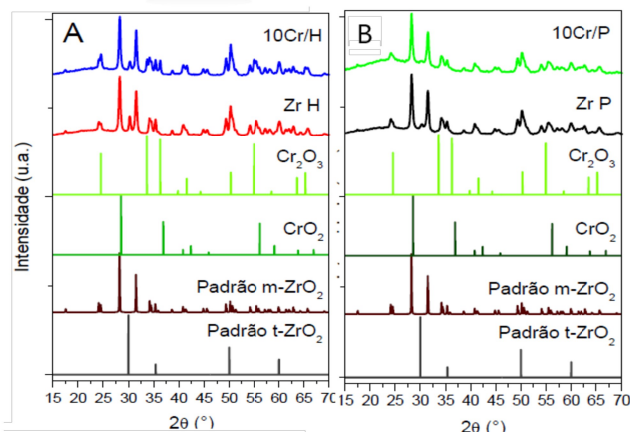


Figura 1. DRX dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H.

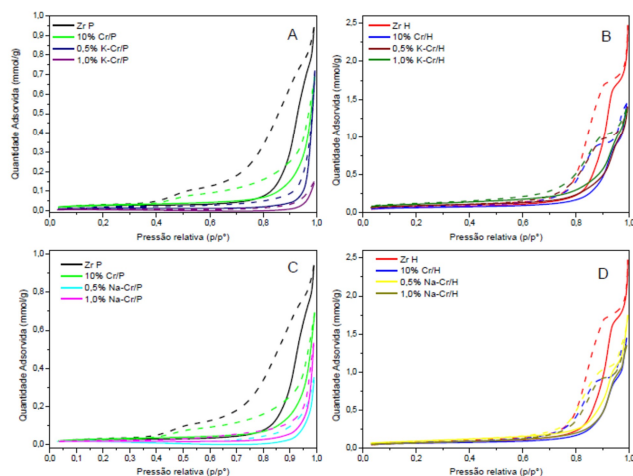
Tabela 1. Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H e promovidos com MA ou MAT.

Catalisadores	D (nm)	S _{BET} (m ² /g _{cat})	Dp (nm)	%Cr ₁	%Cr ₂
10Cr/P	21	2,40	40,0	2,3	8,1
0,5% Na-Cr/P	23	0,84	55,5	0,7	5,8
1,0% Na-Cr/P	22	0,90	80,5	0,8	13,4
0,5% K-Cr/P	23	1,06	93,5	8,1	13,9
1,0% K-Cr/P	23	0,41	47,3	1,5	32,3
0,5% Ca-Cr/P	22	0,54	60,9	1,3	12,1
1,0% Ca-Cr/P	22	1,06	63,5	1,6	22,0
0,5% Mg-Cr/P	22	0,16	74,4	1,3	2,0
1,0% Mg-Cr/P	23	1,17	26,4	1,0	8,3
10Cr/H	22	5,37	36,5	1,7	-
0,5% Na-Cr/H	21	7,65	31,7	1,0	8,3
1,0% Na-Cr/H	22	5,84	32,1	1,1	10,1
0,5% K-Cr/H	22	7,34	26,3	2,9	9,6
1,0% K-Cr/H	22	9,06	20,9	1,2	18,2
0,5% Ca-Cr/H	22	6,80	26,5	9,5	12,9
1,0% Ca-Cr/H	22	1,06	24,7	28,4	74,3
0,5% Mg-Cr/H	22	8,10	22,2	11,3	60,3
1,0% Mg-Cr/H	22	8,06	22,5	1,2	13,8

D: Diâmetro aparente do cristalito; S_{BET}: Área específica; Dp: diâmetro médio de poros; %Cr₁: % de Cr reduzido região 1 (T= 150 °C); %Cr₂: % de Cr reduzido região 2 (T= 350 °C); %Cr: % de Cr reduzido total

Por outro lado, houve aumento da área específica dos catalisadores suportados na Zr H promovidos por MA e MAT, acompanhada da redução do diâmetro médio dos poros, sugerindo que a interação dos MA ou MAT com a estrutura da zircônia H é distinta.

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção dos catalisadores de Cr suportados na Zr P (esquerda) e Zr H (direita) promovidos com MA ou MAT. 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 (9), confirmando que a a impregnação não alterou a estrutura dos suportes. 10Cr/H também apresenta a 10Cr Zr promovidos com MA:



10Cr Zr promovidos com MAT:

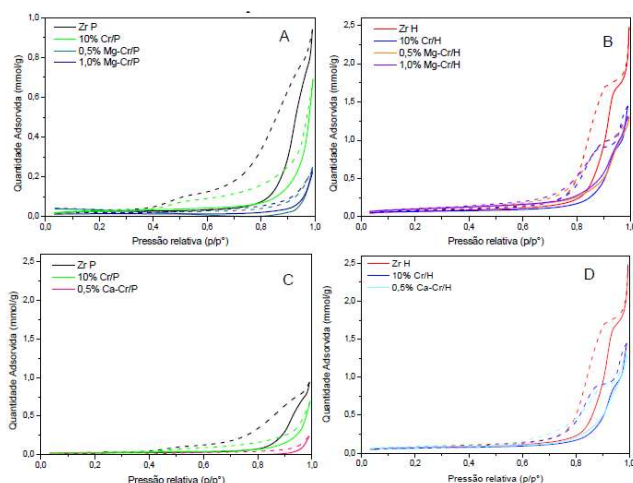


Figura 2. Isotermas de adsorção dos catalisadores de Cr suportados nas Zr P (esquerda) e Zr H (direita), promovidos: com MA ou MAT

histerese do tipo H1, não perfeitamente paralelas, é caracterizada por dois ramos da isoterma, quase paralelos. Apesar da deformidade observada a altas pressões relativas p/p^0 indicando que a adição de cromo uniformiza ainda mais o tamanho dos aglomerados rígidos de partículas esféricas desses materiais porosos (10). 10Cr/P também apresenta a histerese do tipo H3, com dois ramos assintóticos relativamente verticais próximos a $p/p^0 = 1$, porém causando menor deformidade nos poros em fenda, possivelmente em razão destas formas (9). Igualmente não houve alteração das estruturas com a promoção dos catalisadores por MA ou MAT, sendo que as diferenças entre tais estruturas devem ser as responsáveis pelas distintas propriedades texturais observadas com a promoção por MAs.

A Figura 3 apresenta os perfis de redução dos catalisadores 10Cr/Zr P e 10Cr/Zr H promovidos por MA ou MAT. As duas regiões de picos de redução características encontradas entre 200 – 400 °C são atribuídos à redução de espécies de Cr^{+6} a Cr^{+3} (9); picos de redução em altas temperaturas, entre 450 – 600 °C estão

associados à redução de espécies dispersas de Cr^{+6} ou das espécies Cr^{+6} e Cr^{+5} para as espécies Cr^{+3} e/ou Cr^{+2} (11).

A adição de MA ou MAT aos catalisadores monometálicos de Cr/Zr faz com que o primeiro pico de redução (das espécies de Cr^{+6}) apareça numa faixa de temperatura mais baixa, sinalizando a formação de espécies de 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 ou MAT como promotor. A Tabela 1 mostra a grande variação de percentual de cromo reduzido nas duas regiões de temperaturas e quantidade total para os catalisadores promovidos, indicando uma diversidade grande de espécies de Cr(VI), Cr(V) e Cr(III), com distintos tamanhos de cristalitos e diferentes interações do Cr com o suporte e promotores.

Analisando a Figura 4 que apresenta os perfis de dessorção de CO_2 dos catalisadores 10Cr/Zr P e 10Cr/Zr H promovidos por MA ou MAT, verifica-se que a adição de MA ou MAT aos catalisadores monometálicos modificou fortemente as propriedades básicas dos mesmos e teve forte influência do método de preparação das Zr. Por exemplo, a adição de Ca ao catalisador 10Cr/P (Fig. 4B) promoveu grande supressão do número de sítios básicos e o aumento de 0,5 para 1,0% de Ca levou ao aumento da força básica dos sítios moderados. Já a adição de Mg ao catalisador 10Cr/P também suprimiu o número de sítios básicos, mas a carga de 0,5% de Mg é que levou ao aumento da força básica dos sítios moderados.

Por outro lado a densidade de sítios básicos fracos do catalisador 10Cr/H (Fig. 4C) é bem inferior ao do catalisador 10Cr/P enquanto os sítios moderadamente fracos são um pouco mais fortes (ocorrem em temperaturas levemente superiores), mas também não têm alta população. A adição de 0,5% de Ca levou ao aumento da força básica tanto dos sítios fracos quanto dos moderados e o aumento para 1,0% de Ca promove o efeito oposto, diminuindo a força básica destes sítios do catalisador 10Cr/H. Já a adição de 0,5% de Mg diminuiu levemente a força básica dos sítios de 10Cr/H e o aumento da carga de 0,5% para 1,0% de Mg é que levou ao aumento da força básica dos sítios moderados e destacou uma pequena população de sítios básicos mais fortes.

Como visto pelos perfis de RTP, a adição de MA ou MAT aos catalisadores monometálicos promoveu a formação de espécies de Cr^{+6} e Cr^{+5} 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. Os catalisadores de Cr/Zr de ambas as séries, Zr P e Zr H, promovidos com MA ou MAT, são ativos para a desidrogenação do propano a partir de 400°C e apresentam conversão de propano e seletividade a propeno

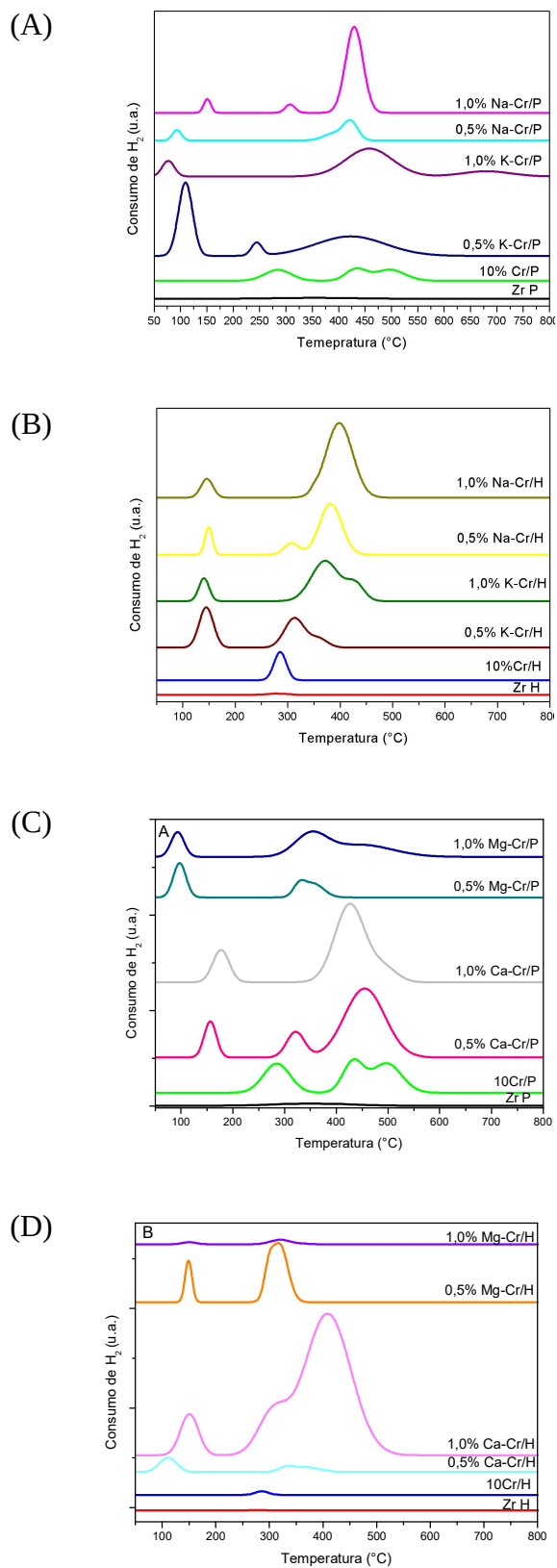


Figura 3. Perfis RTP-H₂ dos catalisadores de cromo suportados nas Zr P e Zr H promovidos (A,B) com MA e (C, D) MAT.

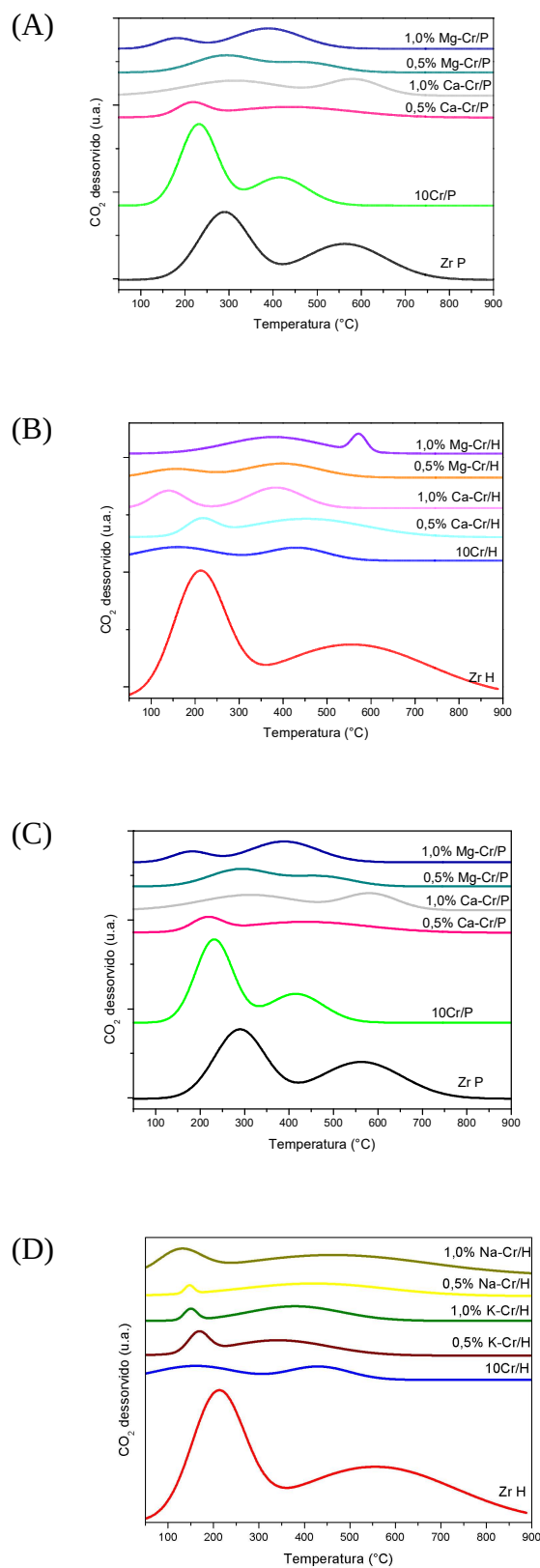


Figura 4. Perfis DTP-CO₂ dos catalisadores de cromo suportados nas Zr P e Zr H promovidos (A,B) com MA e (C, D) MAT.

de aproximadamente 60 e 75%, respectivamente, a 600 °C (Tabela 2). Com o aumento da temperatura a conversão de propano aumenta e a seletividade a propeno diminui, enquanto mais etano é produzido.

A adição de MA ou MAT aos catalisadores 10Cr/Zr não aumentou a conversão do propano ou o rendimento a propeno. A formação de subprodutos (resultantes de reações paralelas como a *shift* e/ou sobre o suporte) e possivelmente coque pela ocorrência de reações paralelas é reduzida à temperaturas mais baixas e pela adição de MA ou MAT apenas aos catalisadores suportados em 10Cr/H, à exceção de 0,5% de Ca. Conforme os resultados de RTP e DTP do catalisador 0,5% Ca-10Cr/H, pode-se inferir que os sítios básicos fracos de Zr-O-Zr, podem ser mais favoráveis às reações paralelas e formação de subprodutos. Sítios básicos mais fortes do tipo Cr(IV)-O-Zr, resultantes da reação entre espécies de Cr⁺⁶ e Cr⁺⁵ mais fortemente ligadas ao suporte com sítios básicos fracos de Zr-O-Zr, podem ter efeito mais seletivo à formação de propeno. Essas espécies de sítios básicos fracos de Zr-O-Zr parecem muito associadas à estrutura da Zr obtida pelo método hidrotérmico.

Tabela 2. Conversão percentual de propano (X_{C_3}), Conversão percentual de CO₂ (X_{CO_2}), Seletividade a propeno (S_{C_3}), Seletividade a eteno (S_{C_2}), Seletividade a metano, etano, CO, outros HCs e coque (S_{CH}), para a reação de DOP-CO₂ nas temperaturas de 600 °C e 700 °C.

Catalisa -dor	600 °C					700 °C				
	X_{C_3}	X_{CO_2}	S_{C_3}	S_{C_2}	S_{CH}	X_{C_3}	X_{CO_2}	S_{C_3}	S_{C_2}	S_{CH}
Zr P	58	3,9	77	0,4	22,6	63	6,3	62	13	25
10Cr/P	59	4,2	76	0,4	23,6	63	7,6	63	13	24
0,5Na-Cr/P	58	16,4	78	0,6	21,4	64	20,6	61	16	23
1,0Na-Cr/P	58	4,3	77	0,7	22,3	64	4,6	60	16	23
0,5K-Cr/P	59	6,5	75	0,6	24,4	64	1,8	60	15	24
1,0K-Cr/P	59	4,0	75	0,6	24,4	64	4,4	60	14	26
0,5Ca-Cr/P	59	3,1	75	0,8	24,2	65	3,0	58	16	26
1,0Ca-Cr/P	58	19,0	77	1,9	21,1	70	18,0	45	30	25
0,5Mg-Cr/P	59	8,2	73	0,7	26,3	66	3,5	56	17	27
1,0Mg-Cr/P	60	11,3	72	0,7	27,3	65	4,2	58	16	26
Zr H	59	6,2	75	0,8	24,2	65	8,0	58	17	25
10Cr/H	61	6,0	68	0,4	31,6	68	6,4	51	13	36
0,5Na-Cr/H	58	5,6	78	0,6	21,4	65	4,0	59	16	25
1,0Na-Cr/H	58	5,7	76	0,7	23,4	64	3,9	60	15	25
0,5K-Cr/H	61	5,7	68	0,5	31,5	65	8,2	57	13	30
1,0K-Cr/H	60	2,8	72	0,4	27,6	64	10,7	61	13	26
0,5Ca-Cr/H	62	9,4	66	0,7	33,3	72	9,2	42	15	43
1,0Ca-Cr/H	59	15,8	74	0,7	25,3	67	16,4	53	16	31
0,5Mg-Cr/H	58	0,5	76	0,6	23,4	64	8,6	59	15	26
1,0Mg-Cr/H	61	11,0	70	0,5	29,5	66	11,1	55	15	30

Para os catalisadores suportados em 10Cr/P, observa-se maior seletividade ao etano com a adição de MAT, especialmente de 1,0% de Ca, corroborando o que foi dito anteriormente, já que uma população de sítios básicos moderadamente fortes é observada apenas neste

catalisador, cujos resultados são mais favoráveis à formação de propeno e redução de coque até 600°C.

Em geral, a conversão de CO₂ foi bastante baixa, indicando que o propano reage segundo o mecanismo da DCP e de reações paralelas. Porém, a adição de 0,5% de Na, 1,0%Ca e 0,5 e 1,0%Mg ao catalisador 10Cr/P aumentou a conversão de CO₂ sobre estes catalisadores a 600°C de forma muito significativa, sinalizando a ativação do CO₂ nestes sítios. O aumento de temperatura a 700°C ainda favoreceu o catalisador promovido com Na e não afetou o promovido com Ca, mas anulou o efeito do promotor Mg. Para o catalisador 10Cr/H, a adição de MA não teve o mesmo efeito, enquanto a adição tanto de Ca quanto Mg aumentou a conversão de CO₂, reforçado também pelo aumento da temperatura.

O resultado de análises termogravimétricas das amostras de catalisadores após teste de estabilidade a 650°C na reação DOP-CO₂ durante o período de 5h mostrou uma significativa redução no percentual de perdas de massas dos catalisadores de ambas as séries promovidos, apontando para uma menor formação de coque: 10Cr/P - reduziu a perda de massa de 0,82 para 0,45 (0,5% Na-Cr/P), 0,33 (0,5% K-Cr/P), 0,12 (0,5% Ca-Cr/P) e 0,23 (1,0% Ca-Cr/P); e 10Cr/H - reduziu a perda de massa de 6,35 para 0,73 (0,5% K-Cr/H) e 1,18 (0,5% Ca-Cr/H). O efeito corrobora o entendimento de que CO₂ está sendo ativado em alguns destes sítios de Cr promovidos com MA ou MAT, embora se trate de uma relação que envolve outros aspectos de bastante complexidade.

Conclusões

Os catalisadores de Cr/Zr de ambas as séries, Zr P e Zr H, promovidos com MA ou MAT, são ativos para a DOP-CO₂ a partir de 400°C e apresentam conversão de propano e seletividade a propeno em torno de 60 e 75%, respectivamente, a 600 °C. Com o aumento da temperatura a conversão aumenta e a seletividade a propeno diminui, enquanto mais etano é produzido.

As diferentes preparações da zircônia conferiram propriedades texturais e basicidade bastante distintas aos catalisadores de Cr suportados em Zr P e Zr H.

A adição de MA ou MAT aos catalisadores 10Cr/Zr não melhorou o desempenho catalítico, mas afetou significativamente a conversão de CO₂, de forma sensível ao aumento de temperatura, sinalizando a ativação do CO₂ nestes sítios, o que foi reforçado pela redução na formação de coque nos catalisadores suportados, especialmente na zircônia obtida pelo método hidrotérmico. Contudo, a natureza desses sítios catalíticos para ativação do CO₂ ainda não é clara e permanece desafiadora.

Agradecimentos

À CAPES, à FAPESP (Projeto 2018/01258-5) e aos professores Dr. João Batista dos Santos Oliveira e Dr. José Maria Correa Bueno do DEQ/UFSCar.

Referências

1. J.H. Carter; T. Bere; J.R. Pitchers; D.G. Hewes; B.D. Vandegehuchte; C.J. Kiely; S.H. Taylor; G.J. Hutchings, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9747-9799.
2. X. Jiang; L. Sharma; V. Fung; S.J. Park; C.W. Jones; B.G. Sumpter; J. Baltrusaitis; Z. Wu, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 2182-2234.
3. Z.-Y. Wang; Z.-H. He; L.-Y. Li; S.-Y. Yang; M.-X. He; Y.-C. Sun; K. Wang; J.G. Chen; Z.T. Liu, *Rare Metals*, **2022**, 41, 2129-2152.
4. P. Liu; L. Zhang; M. Li; N. Sun; W. Wei, *Clean Ener.*, **2021**, 5, 623-633.
5. J.F.S. Oliveira; D.P. Volanti; J.M.C. Bueno; A.P. Ferreira, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2018**, 558, 55-66.
6. S.A. Chernyak; M. Corda; J.P. Dath; V.V. Ordonsky; A.Y. Khodakov, *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51, 7994-8044.
7. GE, Xin; ZOU, Hu; WANG, Jun; et al. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2005**, 85, 253-260.
8. NERI, G et al. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 260, 75-86.
9. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2. ed. New York, **1982**. 303 p.
10. THOMMES, Matthias et al. *Pure And Applied Chemistry*, **2015**, 87, p. 1051-1069.
11. Z.-P. Hu; D. Yang; Z. Wang; Z.-Y. Yuan, *Chinese J. Catal.*, **2019**, 40, 1233-1254.