

Reação de desidrogenação oxidativa do propano (ODH) com catalisadores a base de carvão ativado

Mariana S.S. Alonso^{1,2}, Victor D. Santos², Karen G. Rachele¹, Priscila S. da Silva¹, Vinicius C. dos Santos¹, Rodrigo B. Nogueira¹, Alexandre B. Gaspar¹, Fabiana M.T. Mendes¹, Lídia O.O. da Costa^{1,*} e Paulo G. P. de Oliveira¹

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Sala 518, Saúde Rio de Janeiro, RJ-Brasil

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rua Lúcio Tavares, 1045 – Centro, Nilópolis, RJ-Brasil

*lidia.oazem@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A desidrogenação oxidativa (ODH) do propano tem se destacado como uma rota catalítica promissora para a produção de propileno, um intermediário químico empregado como bloco construtor em processos industriais. A valorização de resíduos da biomassa para a produção de carvão ativado vem colaborar com processos sustentáveis para indústria petroquímica. Neste estudo, resíduos da casca de guaraná foram tratados com ácido fosfórico para a síntese de carvão ativado. O carvão ativado comercial (CAC) e o carvão ativado obtido a partir da casca de guaraná (CA-GUA) foram empregados como suportes na preparação de catalisadores com razão molar Mg/V = 1, denominados VMgO/CAC e VMgO/CA-GUA, respectivamente. Esses materiais foram avaliados na reação de desidrogenação oxidativa (ODH) do propano para propeno. Os resultados indicaram que ambos os catalisadores apresentaram boa estabilidade na reação até 18 h. O catalisador VMgO/CA-GUA, quando submetido à reação em atmosfera menos oxidante (4% de oxigênio), alcançou seletividade de 35 % para o propeno, sendo a biomassa de guaraná uma potencial matéria-prima alternativa e sustentável para aplicação em processos de ODH.

Palavras-chave: biomassa, carvão ativado, ODH, propano, propileno

ABSTRACT – The oxidative dehydrogenation (ODH) of propane has emerged as a promising catalytic route for the production of propylene, a chemical intermediate used as a building block in industrial processes. The valorization of biomass residues for the production of activated carbon contributes to sustainable processes in the petrochemical industry. In this study, guarana peel residues were treated with phosphoric acid to synthesize activated carbon. Both commercial activated carbon (CAC) and activated carbon derived from guarana peel (CA-GUA) were used as supports in the preparation of catalysts with a Mg/V molar ratio of 1, denoted as VMgO/CAC and VMgO/CA-GUA, respectively. These materials were evaluated in the oxidative dehydrogenation (ODH) reaction of propane to propylene. The results indicated that both catalysts showed good stability during the reaction up to 18 hours. The VMgO/CA-GUA catalyst, when tested under a less oxidizing atmosphere (4% oxygen), achieved a selectivity of 35 % for propylene, making guarana biomass a potential alternative and sustainable raw material for use in ODH processes.

Keywords: biomass, activated carbon, ODH, propane, propylene

Introdução

O propeno (propileno) é um intermediário químico de grande relevância, na produção de polipropileno e em diversas reações químicas, sendo um bloco construtor da indústria química, e matéria prima essencial do setor petroquímico. A principal rota industrial para sua obtenção é o craqueamento da nafta, entretanto a desidrogenação oxidativa (ODH) do propano surge como uma alternativa sustentável, com menor impacto ambiental. No entanto, a eficiência dos catalisadores para ODH ainda representa um desafio em pesquisa e desenvolvimento (1-3).

Os resíduos agrícolas podem ser explorados como precursores para a produção de carvão ativado (CA), que pode ser ativado por processos físicos ou químicos. A ativação aumenta significativamente sua área específica, tornando-o adequado para diversas aplicações, como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos em uma ampla gama de reações industriais (1-5).

Resíduos da casca de guaraná têm sido utilizados na produção de carbonos mesoporosos (2,5). Nesta contribuição os CAs serão empregados como suportes para preparação de catalisadores para reação de ODH.

Dentre os catalisadores estudados em trabalhos anteriores do grupo, os à base de óxidos de vanádio têm demonstrado maior potencial de eficiência na reação de desidrogenação oxidativa (ODH) do propano, pois são os mais ativos e mais estudados no ramo da catálise de oxidação seletiva (1-3,6).

Quando suportados em uma superfície, ocorre a formação de uma espécie de VO_x, e ao ser adicionado o magnésio formam-se vanadatos de magnésio. Estes geralmente apresentam três estruturas cristalinas em função da razão molar Mg/V que são o metavanadato de magnésio (MgV₂O₆), pirovanadato de magnésio (Mg₂V₂O₇) e ortovanadato de magnésio (Mg₃V₂O₈) (1-2).

Dessa forma, dando continuidade aos trabalhos desenvolvidos, o objetivo desta contribuição foi sintetizar e

avaliar na reação de ODH, catalisadores de VMgO/CA-Guaraná e VMgO/CA-comercial.

Experimental

Preparo dos catalisadores

A casca do guaraná (*Paullinia Cupana*) foi previamente macerada e peneirada obtendo-se partículas com tamanho entre 18-60 mesh, O pó resultante foi impregnado com H_3PO_4 (85% p/p) na razão mássica ácido/casca de 3:1, seguido de secagem em estufa a 100 °C. Em seguida, o material foi submetido a um tratamento térmico a 500 °C por 2 horas, sob fluxo de N_2 (60 mL/min), seguido de lavagem e secagem. O material obtido foi denominado CA-GUA.

Para a síntese do catalisador foi realizada a adição de vanádio e magnésio com a razão molar de $Mg/V=1$ para assegurar a presença da fase pirovanadato de magnésio ($Mg_2V_2O_7$). Soluções de NH_4VO_3 e $Mg(CH_3COO)_2$ foram preparadas, misturadas e agitadas por 24 h. O carvão ativado foi então adicionado à solução final e tratado no rotavapor. O material após seco sob vácuo a 90°C, foi calcinado a 250 °C por 12 h, em fluxo de ar (30 mL/min). O mesmo procedimento foi realizado com um carvão ativado comercial Norit Activated Carbon M-2256 (CAC), gentilmente cedido pela CABOT North America, gerando o catalisador VMgO/CAC.

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) onde foi usado o programa EVA-DIFRAC para identificação das fases cristalográficas, fluorescência de raio x (FRX) e a análise textural por adsorção-dessorção de N_2 .

Avaliação catalítica dos materiais

Os catalisadores, foram avaliados na reação de ODH à 450 °C e pressão atmosférica em um reator de vidro de leito fixo. A composição de alimentação foi de 11% de propano, 23 % de oxigênio para o teste com VMg/CAC e 4% de oxigênio para o teste com VMg/CA-GUA. A corrente da alimentação foi diluída com nitrogênio com vazão total de 40 ml/min. A mistura de gases foi aquecida até a temperatura de 450 °C a uma taxa de 2 °C/min. Os produtos foram analisados com um sistema de cromatografia gasosa com detectores FID e TCD.

Resultados e Discussão

O carvão ativado comercial apresentou área específica de 465 m^2/g , inferior à área superficial do carvão ativado guaraná 1112 m^2/g . Todos os materiais apresentaram isotermas de adsorção tipo IV, caracterizando mesoporosidade.

Os elementos presentes no carvão ativado foram monitorados por FRX e EDS, no CA-GUA confirmando a incorporação de P ao CA-GUA. Nos catalisadores foi

constatada a presença de V e Mg, indicando eficácia da síntese.

A análise de DRX indicou que VMgO/CAC era mais cristalino que VMgO/CA-GUA. Foram identificadas as fases SiO_2 (COD 2100188), V_2O_5 (COD 2102582), a formação da fase, $Mg_2V_2O_7$ (COD 9007599) e grafite (COD 9012233) para o catalisador VMgO/CAC. Para o VMgO/CAC-GUA foi encontrada a fase V_2O_5 (COD 2102582) o caráter mais amorfo do material indica que os metais podem estar dispersos sobre o suporte (1).

Em termos de desempenho catalítico, os catalisadores avaliados a 450 °C foram estáveis até 18 h, de reação. Na isoconversão de 6% o catalisador VMgO/CAC apresentou seletividade ao propeno de 12% e VMgO/CA-GUA 35%.

Os resultados estão em concordância com estudos anteriores do grupo, indicando que a estabilidade dos catalisadores pode ser atribuída à presença de ligações $Mg-V$, que favorecem a formação da fase VMgO e inibem a formação de fases VPO por meio da supressão do fósforo presente no suporte de carvão ativado. (6).

Conclusões

Os catalisadores a base de V e Mg suportados em carvões ativados apresentaram boa estabilidade e atividade na reação de ODH do propano. O catalisador à base de biomassa de guaraná mostrou maior seletividade ao propeno em atmosfera menos oxidante (4%) de oxigênio, indicando a viabilidade do uso dessa biomassa sustentável como alternativa ao carvão ativado comercial para aplicação na reação de ODH.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro e a bolsa PIBIC de Mariana. S. Alonso, ao Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais em Catálise (CENANO /INT) pelas análises de microscopia eletrônica, ao Laboratório de Cinética e Catálise (LCC/UERJ) pelas análises de DRX, a doação do carvão ativado comercial G830 super pela Alpha Carbo Industrial Ltda, e a Comunidade de Maués (Amazonas) aos resíduos da biomassa Guaraná.

Referências

1. V. F. Neto et al., *Mol. Catal.*, **2018**,458, 317–325.
2. G. P. Miranda et al., *Catal. Today*, **2020**,348, 148–156.
3. M.S. Alonso et al, In Anais do 6º Ercat regional 2, Niterói, Rio de Janeiro, Vol 1, 2025, 2-120
4. Z. Heidarinejad et al., *Environm. Chem. Lett.*,**2020**, 18, n. 2, 393–415
5. F.C.R.Ribeiro et al., *J. Thermal Anal. Calorimetry* **2023**,148, 28-35.
6. P.G. P. de Oliveira et al. *Catal. Today*, **2000**, 57 177-186.