

# Catalisadores Cr/ZrO<sub>2</sub> promovidos com metais alcalinos terrosos para a reação de desidrogenação oxidativa de propano com CO<sub>2</sub>

João Pedro Bueno de Oliveira<sup>1</sup>, Adriana Paula Ferreira Palhares<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – Departamento de Engenharia Química \*apf@ufscar.br

## Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores à base de Cr e Zr são bastante aplicados na desidrogenação oxidativa do propano (DOP), mas exibem limitações devido à necessidade de regeneração catalítica decorrente da formação de coque na superfície. De modo geral, esse trabalho busca avaliar o efeito da adição de MAT nas propriedades dos catalisadores de Cr/Zr aplicados à DOP com CO<sub>2</sub>. Foram sintetizados 2 catalisadores à base de Cr (10%), suportados em zircônias monoclinicas, obtidas através dos métodos hidrotérmico (Zr H) e de precipitação (Zr P). Ambos foram promovidos com 0,5 e 1,0% de Mg ou Ca. A promoção dos catalisadores com MAT não alterou a cristalinidade dos mesmos, 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. A adição de 0,5% de Ca teve o maior impacto na estabilidade do catalisador, sinalizando que deve suprimir a formação de coque no catalisador suportado na zircônia obtida por precipitação.

*Palavras-chave: cromo, zircônia, metais alcalinos terrosos, desidrogenação oxidativa, CO<sub>2</sub>.*

ABSTRACT - Cr- and Zr-based catalysts are widely applied in the oxidative dehydrogenation of propane (DOP), but exhibit reserve due to the need for catalytic stimulation due to the formation of coke on the surface. In general, this work seeks to evaluate the effect of EAM on the properties of Cr/Zr catalysts applied to DOP with CO<sub>2</sub>. Two catalysts based on Cr (10%) were synthesized, supported on monoclinic zirconia, obtained through hydrothermal (Zr H) and precipitation (Zr P) methods. Both were promoted with 0.5 and 1.0% Mg or Ca. The promotion of catalysts with EAM did not alter their crystallinity, but increased the percentage of reduced Cr and the amount of chromium species reducible at higher temperatures, in addition to presenting a great modification of their basic properties under strong influence of the method of Zr preparation. The addition of 0.5% Ca had the greatest impact on catalyst stability, signaling that it should suppress coke formation in the catalyst supported on the zirconia obtained from by the precipitation.

*Keywords: chromium, zirconium, alkaline earth metals, oxidative dehydrogenation, CO<sub>2</sub>.*

## Introdução

A desidrogenação oxidativa do propano (DOP) é um processo catalítico importante em várias aplicações industriais, particularmente na produção de propeno. A produção de olefinas leves tem grande importância no cenário petroquímico, pois são matérias-primas na produção de compostos com maior valor agregado. O propeno, é a matéria-prima de uma grande variedade de intermediários químicos que são utilizados nos mais diversos segmentos, desde bens de consumo até têxtil. 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 de propeno entre os anos de 2017 e 2019 (1). Diante deste cenário, investimentos em processos de produção de propeno tem sido o foco de diversas pesquisas, com fins de reduzir os custos de produção e aumentar a quantidade formada (2-5).

A DOP é um processo exotérmico proporciona maior estabilidade ao catalisador, devido à redução da deposição de coque na superfície do catalisador quando comparado a desidrogenação não oxidativa (2). A DOP utilizando CO<sub>2</sub> como oxidante moderado vem sendo estudada como uma

proposta ambientalmente mais interessante (2 - 5). Por outro lado, a principal limitação da DOP é a formação de subprodutos, como CO<sub>x</sub>, 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 (2).

Catalisadores de Cr são conhecidos por catalisar uma gama de importantes reações industriais como reações de oxidações, polimerização, hidrogenação-desidrogenação, além de apresentarem boa seletividade a propeno, mas com baixa conversão de propano (3-5).

A utilização da zircônia como suporte vem destacando-se para a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP), a forte interação entre o cromo e a zircônia estabiliza as espécies de Cr<sup>+5</sup> e Cr<sup>+6</sup> na superfície do catalisador, produzindo mais locais ativos de Cr<sup>+3</sup> na reação, dando origem a um aumento na atividade de desidrogenação e auxiliando no mecanismo de Mars-van Krevelen na reoxidação cíclica do Cr (5-7).

A fase monoclinica da zircônia quando comparada com a fase tetragonal é relacionada a melhores resultados para a conversão e seletividade para reação de desidrogenação de hidrocarbonetos (2,8-9). A seletividade a propeno na

reação não oxidativa do propano sobre catalisadores de Cr suportados na fase monoclinica da zircônia é atribuído a uma maior proporção de sítios de Zr ativos do que os responsáveis pela formação de coque (9).

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<sub>2</sub> 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. Além disso, os autores observaram um acúmulo menor de carbono na presença de CO<sub>2</sub> em relação a outros oxidantes (5).

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<sup>6+</sup>, aumentando a basicidade e a atividade na desidrogenação oxidativa do isobutano (10-11).

Neste contexto, o presente trabalho busca avançar na compreensão do efeito da adição de metais alcalinos terrosos nas propriedades catalíticas dos catalisadores de cromo suportado em zircônias, aplicados na reação de desidrogenação oxidativa do propano, utilizando como oxidante o CO<sub>2</sub>, 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 oxiclreto 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 cálcio ou magnésio (utilizando nitrato de cálcio ou magnésio 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 CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54$  Å), filtro de Ni, passo de 0,02, corrente de 10  $\mu$ A, 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/N.

As análises de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada 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 1 h. 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 esta etapa de quimissorção, o sistema foi purgado com fluxo de N<sub>2</sub> por 30 min para remover o CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>.

### Testes catalíticos preliminares

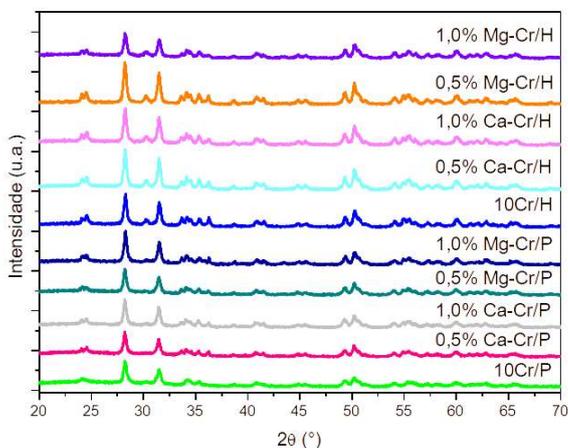
Os testes catalíticos preliminares sob condições de DOP-CO<sub>2</sub> foram realizados em uma unidade equipada com um cromatógrafo Agilent 7890A acoplado à saída de um reator tubular de quartzo. O cromatógrafo possui uma coluna capilar HP-PLOT/Q, ligada ao detector TCD e uma coluna capilar HP-1, ligada ao detector FID para análise dos efluentes. Foram utilizados 100 mg de catalisador e um fluxo de alimentação de 20 mL/min da mistura CO<sub>2</sub>: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 propano 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 e promovido 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. 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 MAT não alterou a fase cristalina dos respectivos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas e não surgiram fases relacionadas aos óxidos dos 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 MAT,



**Figura 1.** DRX dos catalisadores de cromo suportados nas zircônias monoclinicas P e H promovidos com MAT

**Tabela 1.** Propriedades dos catalisadores monometálicos de cromo promovidos com MAT.

Catalisadores	D (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Dp (nm)	%Cr <sub>1</sub>	%Cr <sub>2</sub>
10Cr/P	21	2,40	40,0	2,3	8,1
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% 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

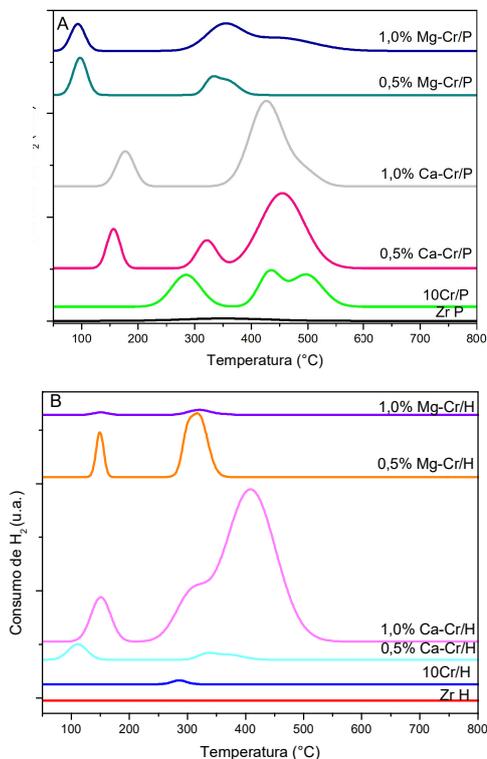
D: Diâmetro aparente do cristalito; S<sub>BET</sub>: Área específica; Dp: diâmetro médio de poros; %Cr<sub>1</sub>: % de Cr reduzido região 1 (T= 150 °C); %Cr<sub>2</sub>: % de Cr reduzido região 2 (T= 350 °C); %Cr: % de Cr reduzido total

porém 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.

Por outro lado, houve considerável aumento da área específica dos catalisadores suportados na Zr H promovidos por MAT, principalmente promovidos com Mg (cerca de 50%), acompanhada da redução do diâmetro médio dos poros, sugerindo que a interação dos MAT com a estrutura da zircônia H é distinta. Novamente, nenhuma diferença significativa foi notada com relação à promoção por Ca ou Mg, exceto pela área específica bastante baixa de 1,0% Ca-Cr/H, contrariando os demais catalisadores.

Os perfis de redução dos catalisadores estão apresentados na Figura 2. As duas regiões de picos de redução característicos encontradas entre 200 – 400 °C são atribuídos à redução de espécies de Cr<sup>+6</sup> a Cr<sup>+3</sup> (11-12); picos de redução em altas temperaturas, entre 450 – 600 °C estão associados à redução de espécies dispersas de Cr<sup>+6</sup> ou à redução das espécies Cr<sup>+6</sup> e Cr<sup>+5</sup> para as espécies Cr<sup>+3</sup> e/ou Cr<sup>+2</sup> (12-13).

A adição de Mg ao catalisador 10Cr/P (Fig. 2A) resultou no aparecimento de um pico de redução em temperatura bastante baixa (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 formação de espécies mais facilmente redutíveis, 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.



**Figura 2.** Perfis RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores de Cr (A) suportados nas zircônias monoclinicas P promovidos com MAT e (B) suportados nas zircônias monoclinicas H promovidos com MAT.

A adição de 0,5% de Ca ao catalisador 10Cr/P, por sua vez, conferiu características distintas a este catalisador: espécies de Cr(VI) de fácil redução a 150°C em baixas concentrações, 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 e 4,1 vezes maior que 0,5% Mg-Cr/P. 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 a 500°C. O percentual total de cromo reduzido neste catalisador foi 2,3 vezes maior que 10Cr/P e 1,4 vezes maior que 1,0% Mg-Cr/P.

A adição de Mg ao catalisador 10Cr/H (Fig. 2B), resultou no aparecimento de um pico de redução em aproximadamente 150°C (sinalizando que espécies de Cr<sup>+6</sup> facilmente redutíveis foram formadas, em pequenas quantidades) e no deslocamento do pico de redução acima de 280°C (em torno de 320°C), com intensidade mais elevada. Com a adição de 0,5% Mg, a quantidade de H<sub>2</sub> consumido relacionada às espécies de Cr<sup>+6</sup> facilmente

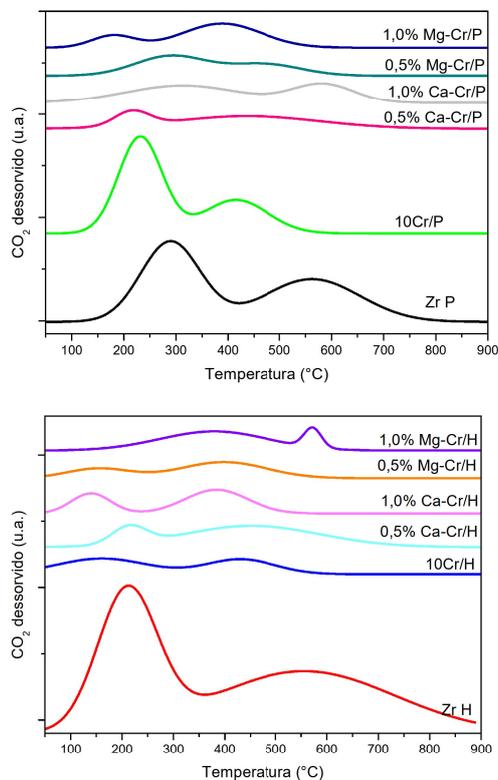
redutíveis foi 10 vezes maior que 0,5% Ca-Cr/P e o percentual total de Cr reduzido foi 42,1 vezes em relação à 10Cr/H (1,7% (Tabela 1)), configurando que a quantidade total de H<sub>2</sub> consumido foi maior pela evidente formação de espécies de Cr(VI) e Cr(V) mais fortemente ligadas ao suporte e, portanto, de mais difícil redução, resultando numa melhora na redução das espécies de Cr<sup>+6</sup> dos catalisadores promovidos por Mg nesse suporte. O aumento de 0,5% para 1,0% de Mg diminuiu este percentual total para 8,8 vezes maior que 10Cr/H, praticamente suprimindo uma das espécies, – possivelmente Cr(VI) – uma intensidade menor nos picos, resulta numa quantidade inferior de espécies de cromo que foram reduzidas.

A adição de Ca ao catalisador 10Cr/H ocasionou praticamente os mesmos efeitos que a adição de Mg, porém com aumento ainda maior 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 (Tab.1). Uma pequena diferença da adição de Ca em relação ao Mg 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 Ca, também sendo deslocada à maiores temperaturas.

Analisando a Figura 3, verifica-se que a adição de MAT aos catalisadores monometálicos modificou fortemente as propriedades básicas dos mesmos e teve forte influência do método de preparação das Zr. A adição de Ca ao catalisador 10Cr/P (Fig. 3A) 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. 3B) 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 exatamente 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 anteriormente discutido pelos resultados de RTP-H<sub>2</sub>, a adição de MAT aos catalisadores monometálicos promoveu a formação de espécies de Cr<sup>+6</sup> e Cr<sup>+5</sup> mais



**Figura 3.** Perfil DTP-CO<sub>2</sub> dos catalisadores (A) 10Cr/P e (B) 10Cr/H promovido com MAT.

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 MAT, com exceção da adição de Ca no catalisador 10Cr/H. Nos perfis de redução destes catalisadores de Cr suportados e promovidos com MAT, observa-se a formação de grupos distintos de espécies de cromo que são reduzidas, 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 Cr/Zr promovidos com MAT.

Os catalisadores de Cr/Zr promovidos com MAT são ativos para a desidrogenação do propano a partir de 400°C e apresentam conversão de propano próxima a 60%, seletividade e rendimento a propeno de aproximadamente 75% e 55% respectivamente, acima de 600 °C (Tabela 2). Em geral, a conversão de CO<sub>2</sub> é bastante baixa (em torno de 5%) para quase todos os catalisadores e temperaturas. A conversão de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aumenta com a temperatura de forma contrária à seletividade a propeno, pois eteno e outros hidrocarbonetos são formados.

A adição de MAT aos catalisadores 10Cr/Zr não

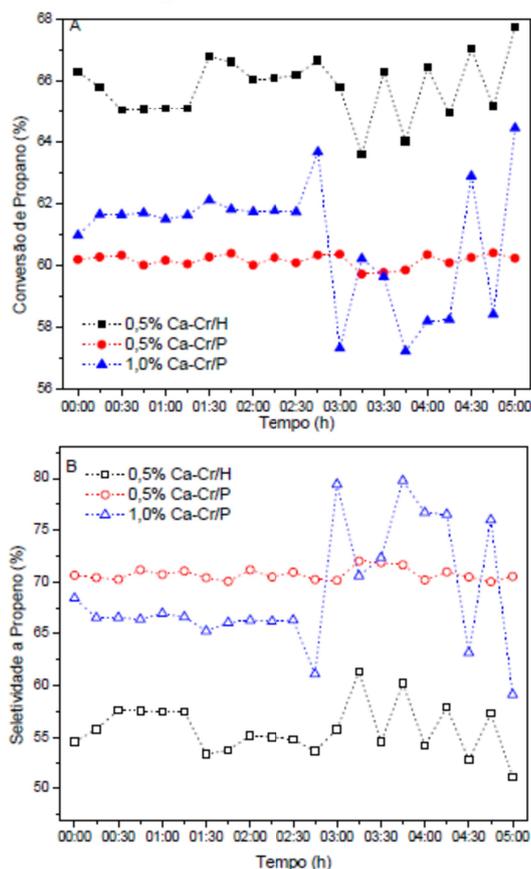
**Tabela 2.** Conversão percentual de propano (X<sub>C<sub>3</sub></sub>), Seletividade a propeno (S<sub>C<sub>3</sub></sub>), Seletividade a eteno (S<sub>C<sub>2</sub></sub>), Seletividade a metano, etano, CO, outros HCs e coque (S<sub>CH</sub>), para a reação de DOP-CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 600 °C e 700 °C.

Catalisador	600 °C				700 °C			
	X <sub>C<sub>3</sub></sub>	S <sub>C<sub>3</sub></sub>	S <sub>C<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH</sub>	X <sub>C<sub>3</sub></sub>	S <sub>C<sub>3</sub></sub>	S <sub>C<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH</sub>
Zr P	58	77	0,4	22,6	63	62	13	25
10Cr/P	59	76	0,4	23,6	63	63	13	24
0,5% Ca-Cr/P	59	75	0,8	24,2	65	58	16	26
1,0% Ca-Cr/P	58	77	1,9	21,1	70	45	30	25
0,5% Mg-Cr/P	59	73	0,7	26,3	66	56	17	27
1,0% Mg-Cr/P	60	72	0,7	27,3	65	58	16	26
Zr H	59	75	0,8	24,2	65	58	17	25
10Cr/H	61	68	0,4	31,6	68	51	13	36
0,5% Ca-Cr/H	62	66	0,7	33,3	72	42	15	43
1,0% Ca-Cr/H	59	74	0,7	25,3	67	53	16	31
0,5% Mg-Cr/H	58	76	0,6	23,4	64	59	15	26
1,0% Mg-Cr/H	61	70	0,5	29,5	66	55	15	30

aumentou a conversão do propano ou o rendimento a propeno. A formação de subprodutos e possivelmente coque pela ocorrência de reações paralelas é reduzida à temperaturas mais baixas e pela adição de MAT apenas aos catalisadores suportados em 10Cr/H, à exceção de 0,5% de Ca. Os subprodutos (metano, etano, CO, etc) vem de reações paralelas como a *shift* e/ou sobre o suporte (5-9). 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<sup>+6</sup> e Cr<sup>+5</sup> 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.

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.

Os catalisadores 10Cr/P e 10Cr/H promovidos por 0,5% de Ca foram testados na reação de desidrogenação catalítica do propano, condição desativante mais severa, a 550°C durante 5 h, para se comparar os efeitos das zircônias obtidas pelos métodos de precipitação e hidrotérmico. O catalisador 1,0%Ca-Cr/P também foi avaliado neste teste de estabilidade para se comparar o efeito da carga do MAT (Figura 4).



**Figura 4.** Conversão de propano e seletividade a propeno durante a reação de estabilidade a 550°C por 5 h para os catalisadores monometálicos de cromo suportados em zircônias monoclinicas P e H promovidos por MAT.

Pode-se observar que o catalisador 0,5% Ca-Cr/P apresenta maior estabilidade da conversão de propano e seletividade a propeno que o catalisador 0,5% Ca-Cr/H, sugerindo que a superfície da zircônia monoclinica obtida pelo método precipitado é distinta e favorável à reação, inclusive alcançando maior seletividade ao propeno (Figura 4). Os perfis de DTPs das zircônias (Figura 3) e propriedades texturais (Tab. 1) reforçam esta hipótese. Após 2,5h de reação, a instabilidade do catalisador 0,5% Ca-Cr/H é crítica e pode indicar a formação de coque com desativação de sítios catalíticos.

O aumento do teor de 0,5 para 1,0% de Ca no catalisador 10Cr/P não trouxe benefícios significativos para os catalisadores monometálicos de cromo sendo, inclusive, menos estável após 2,5h de reação. Entretanto, observaram-se grandes mudanças nas propriedades texturais, no percentual de Cr reduzido e nos 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-CO<sub>2</sub>.

## Conclusões

É possível concluir que os catalisadores de Cr/Zr promovidos com metal alcalino-terroso são ativos para a DOP-CO<sub>2</sub>. Contudo, o catalisador de 0,5% Ca suportado na Zr P apresenta maior estabilidade e melhores resultados na formação de propeno ao longo de 300 min de reação que seu correspondente suportado na Zr H, indicando uma dependência estrutural para a interação com os MAT.

A utilização desses promotores ainda precisa ser otimizada em relação a sua carga, porém cargas mais próximas a 1,0% não são efetivas para melhora na atividade catalítica do catalisador monometálico, envenenando possíveis sítios catalíticos. Entretanto, a natureza desses sítios catalíticos para ativação do CO<sub>2</sub>, superando a concorrência dele com o propano é bem específica 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. Vandeghechuchte; 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. Chaturbedy; M. Ahamed; M. Eswaramoorthy, *ACS Omega*, **2018**, 3, 369-374.
5. P. Liu; L. Zhang; M. Li; N. Sun; W. Wei, *Clean Ener.*, **2021**, 5, 623-633.
6. J.F.S. Oliveira; D.P. Volanti; J.M.C. Bueno; A.P. Ferreira, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2018**, 558, 55-66.
7. A. Klisińska; A. Haras; K. Samson; M. Witko; B. Grzybowska, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 210, 87-92.
8. S.A. Chernyak; M. Corda; J.P. Dath; V.V. Ordonsky; A.Y. Khodakov, *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51, 7994-8044.
9. A.I. Tsiotsias; N.D. Charisiou; I.V. Yentekakis; M.A. Goula, *Catal.*, **2020**, 10, 812.
10. F.A. Pereira; A.P.F. Palhares in Anais do 13º Encontro Regional de Catálise, São Carlos, 2018, AT222.
11. M.A. Atanga; F. Rezaei; A. Jawad; M. Fitch; A.A. Rownaghi, *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, 220, 429-445.
12. Z.-P. Hu; D. Yang; Z. Wang; Z.-Y. Yuan, *Chinese J. Catal.*, **2019**, 40, 1233-1254.