

Desidrogenação oxidativa do etano para o eteno utilizando CO₂ como oxidante em catalisadores de óxido de vanádio suportado

Anderson Santos Francelino

Gabriel Liscia Catuzo

Prof. Dra. Elisabete Moreira Assaf

Universidade de São Paulo

andersonusp@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi entender como a estrutura e interação fase ativa-suporte de diferentes catalisadores contendo V₂O₅ suportado pelos óxidos Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂ e TiO₂, influenciam no processo de desidrogenação oxidativa do etano para produção do etileno utilizando CO₂ como agente oxidante.

Métodos e Procedimentos

Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação por via úmida utilizando como reagentes o metavanadato de amônio (NH₄VO₃) e os respectivos óxidos, de forma a obter 10% de V₂O₅ nos catalisadores. Por fim, foram calcinados a 600 °C.

Em seguida, as amostras foram submetidas a uma análise de fluorescência de raios-x (FRX) para determinação quantitativa da fase ativa nos catalisadores, utilizando um equipamento *Malvern Panalytical*, modelo *MiniPal4*.

Depois, tanto os catalisadores quanto os suportes foram submetidos a uma análise de Fisissorção de N₂ visando a determinação da área BET, a 77K, e em um equipamento *Quanta Chrome Nova-1000*.

Posteriormente, foi realizada a análise dos catalisadores, tanto calcinados como reduzidos, de TPD-CO₂, em um equipamento *Micrometrics Chemisorb 2750* equipado com um detector TCD, visando a quantificação de

CO₂ adsorvido nas amostras e averiguar, portanto, a basicidade dos catalisadores.

Logo depois, as amostras foram submetidas a análise por pulso de O₂ visando a determinação da dispersão da fase ativa, ou seja, a razão entre a quantidade de V₂O₅ superficial e total nos catalisadores.

Por fim, as amostras (200 mg) foram submetidas a reação de desidrogenação oxidativa do etano em um reator de quartzo de leito fixo de fluxo contínuo acoplado a um cromatógrafo a gás *Varian CP-3800* equipado com um detector TCD, com vazão dos gases de reação C₂H₆:CO₂:N₂ na proporção 10:20:30 mL/min e a 600 °C.

Resultados

Conforme indica a tabela 1, o teor de fase ativa nos catalisadores ficou em torno de 11-12%, exceto a amostra suportada por Al₂O₃, que apresentou 16%, sendo assim os valores aceitáveis para os fins desejados.

Além disso, ainda conforme a tabela 1, os catalisadores cujo suporte têm maior área BET (valores indicados com subscrito 1) apresentaram maiores valores de dispersão.

As análises de TPD-CO₂ indicaram que o catalisador suportado por Al₂O₃ foi aquele onde uma maior quantidade de CO₂ foi adsorvido, como pode-se observar na tabela 1 (valores indicados com subscrito 1), apontando uma maior basicidade dessa amostra.

Tabela 1. Dados obtidos experimentalmente. 1) Cat. Calcinados; 2) Suportes; 3) Cat. Reduzidos.

Amostras	Teor de V ₂ O ₅ (%)	Área BET (m ² /g) ₁	Área BET (m ² /g) ₂	Dispersão (%)	V _{ads} CO ₂ (μmol/g) ₁	V _{ads} CO ₂ (μmol/g) ₃
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	16,1	235,9	199,4	54,0	30,4	72,9
V ₂ O ₅ /SiO ₂	10,8	89,2	109,8	33,0	9,1	11,0
V ₂ O ₅ /CeO ₂	11,9	13,8	38,2	26,0	8,9	10,6
V ₂ O ₅ /ZrO ₂	12,0	4,1	6,4	19,0	5,2	6,0
V ₂ O ₅ /TiO ₂	11,1	5,5	8,2	9,0	2,5	3,1

Além disso, pode-se observar que a quantidade de CO₂ adsorvido sobre os catalisadores reduzidos (valores indicados com subscrito 3) foi maior que naqueles não reduzidos. Vale frisar que o H₂ é um produto da reação, potencialmente reduzindo os catalisadores. A reação de desidrogenação indicou alta seletividade ao etileno em todas as amostras. Contudo, somente as amostras suportadas por Al₂O₃ e SiO₂ apresentaram conversões consideráveis de etano, conforme figura 1. Além disso, as mesmas amostras, além daquela suportada por CeO₂, tiveram considerável conversão de CO₂. Observou-se também que a conversão inicial do etano foi alta na amostra suportada por Al₂O₃. Contudo, esta sofreu desativação durante o período analisado.

Conclusões

As caracterizações realizadas permitiram identificar propriedades dos catalisadores diretamente relacionadas aos suportes utilizados, que explicam, parcialmente, os resultados obtidos na reação de desidrogenação oxidativa do etano para produção do etileno. Observou-se que os catalisadores compostos por suportes com maior área BET, no caso V₂O₅/Al₂O₃ e V₂O₅/SiO₂, permitiram uma melhor dispersão, ou seja, uma maior quantidade de fase ativa na superfície, permitindo com que os reagentes acessem com maior facilidade os sítios ativos, além de maior basicidade.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq.

Referências

- [1] SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. atual. Rio de Janeiro: Synergia, 2012. 358 p. v. 1. ISBN 9788561325534.
- [2] WECKHUYSEN, Bert M.; KELLER, Daphne E. **Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis**. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4, p. 25-46, 2003.
- [3] LEOFANTI, G. et al. **Surface area and pore texture of catalysts**. *Catalysis today*, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.

Figura 1: Resultados catalíticos.

