

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DA ALUMINA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

M. S. P. MARTINS¹, J. A. J. RODRIGUES² e G. G. CORTEZ¹

¹Escola de Engenharia de Lorena - USP – Departamento de Engenharia Química

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-LCP

E-mail para contato: cortez@dequi.eel.usp.br

RESUMO – A estrutura interna de materiais porosos apresenta grande importância no desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos. Neste projeto foi obtido um precursor que após tratamento térmico gerou duas aluminas de transição, γ -Al₂O₃ e η -Al₂O₃. Estas aluminas foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol. Os resultados mostraram uma alteração na produção de propileno e de éter diisopropílico a partir da evolução da temperatura de calcinação.

1. INTRODUÇÃO

A alumina é um material estrutural importante, com a ampla aplicação técnica e de enorme importância no campo da catálise heterogênea (Ma e Zhu, 2009; Wang *et al.*, 2009). As aluminas de transição atuam como catalisadores ou como suportes catalíticos para outros metais em inúmeras reações catalíticas. (Gitzen, 1970).

O uso da decomposição de alcoóis é uma prova que os sítios ácido-básico são vastamente estudados (Gervasini e Auroux, 1991).

Este estudo tem como objetivos principais sintetizar um hidróxido de alumínio e calciná-lo a diferentes temperaturas para ser utilizado como catalisador, caracterizar os catalisadores através das técnicas de volumetria de N₂ e DRX e avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas do catalisador mediante a reação de decomposição do isopropanol.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos catalisadores

Sintetizou-se a boemita e a baierita através do método de precipitação com o uso de uma solução de cloreto de alumínio e uma solução de hidróxido de sódio. A solução de NaOH foi adicionada em um reator batelada sob agitação mecânica de 600 rpm e aquecido a 65 °C. Já a solução de AlCl₃ foi adicionada aos poucos, em um período total de 1 h. Realizou-se a lavagem da amostra e depois deixou-a por uma noite na estufa a 50 °C, em seguida peneirou-se a massa seca. Esse material foi calcinado até as temperaturas finais de 450, 500, 550 e 600 °C. Com esse procedimento, obteve-se os catalisadores identificados por Al₂O₃-x, onde x representa a temperatura de calcinação.

2.2 Caracterização físico-química

As medidas de área específica, volume de poros (método BET) e distribuição de volume de poros (método BJH) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C. Utilizou-se o equipamento Belsorp II – mini.

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas empregando-se o método do pó. Utilizou-se o equipamento da marca Panalytical, modelo Enpyrean. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa graph analyzer criado pelo INPE de Cachoeira Paulista.

Para os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada a termobalança da marca TA Instruments, modelo SDT Q600.

As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. O reator foi alimentado com isopropanol e injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba (Thermo Separation Products, modelo P100) e diluído em hélio. Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo da marca Varian, modelo 3380, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), e conectado em linha com o sistema reacional através de uma válvula de injeção automática. Para separação e análise dos efluentes do reator foi utilizada uma coluna de aço inox empacotada com fase estacionária Poropak-Q (4,5 m). A taxa específica de formação dos produtos (TEP) foi calculada a partir das equações abaixo:

$$TEP = \frac{S_p \times TRE}{S_{BET}} \quad (1)$$

$$TRE = \frac{X_A \times F_{A0}}{W \times S_{BET}} \quad (2)$$

$$X_A (\%) = \left(\frac{n_R}{n_{R0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$S_p (\%) = \left(\frac{n_R}{n_{R0}} \right) \times \left(\frac{N_{CP}}{N_{CR}} \right) \times 100, \quad (4)$$

onde TRE é a taxa de reação específica, X_A é a conversão de isopropanol, S_p a seletividade dos produtos, n_R é o número de mols do isopropanol consumido, n_{R0} é o número de mols de isopropanol na alimentação e N_{CP} e N_{CR} são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no isopropanol, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As áreas específicas (S_{BET}), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) dos catalisadores Al_2O_3-x são apresentados na Tabela 1. O aumento na temperatura de calcinação da alumina gerou uma diminuição na área específica dos catalisadores. Em contrapartida, com a elevação dessa temperatura, houve um pequeno aumento no volume total de poros e o diâmetro médio dos poros aumentou.

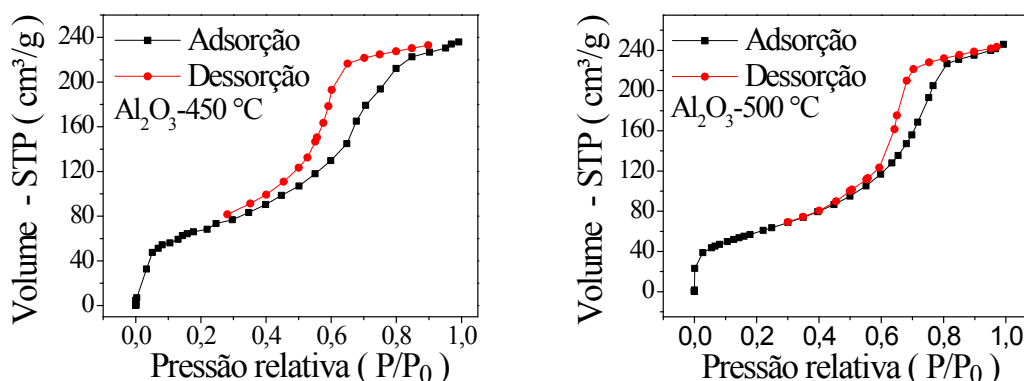
A Figura 1 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Para todas as amostras foram observadas isotermas do tipo IV, onde o ramo inferior mostra a quantidade de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade do gás dessorvido no processo inverso. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação (Teixeira *et al.*, 2001).

Tabela 1 - Valores de área específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
$Al_2O_3-450\text{ }^\circ\text{C}$	263,0	0,37	5,5
$Al_2O_3-500\text{ }^\circ\text{C}$	215,1	0,38	6,2
$Al_2O_3-550\text{ }^\circ\text{C}$	210,8	0,39	6,6
$Al_2O_3-600\text{ }^\circ\text{C}$	185,6	0,39	8,1

A Figura 2 mostra a distribuição do diâmetro de poros e do volume de poros. Os quatro catalisadores Al_2O_3-x apresentaram um comportamento monomodal, com distribuição de poros na faixa de 0 a 10 nm, isto é, em sua maioria poros mais estreitos, com alto volume. Isto justifica suas altas áreas superficiais. O aumento inicial do volume de poros de nitrogênio a baixas pressões relativas é devido à presença de microporos nos catalisadores.

Figura 1- Isotermas de adsorção-dessorção dos suportes Al_2O_3-x



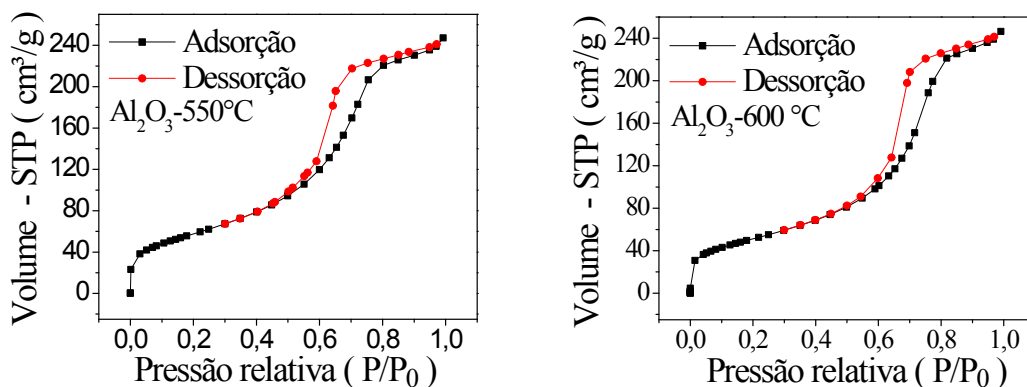
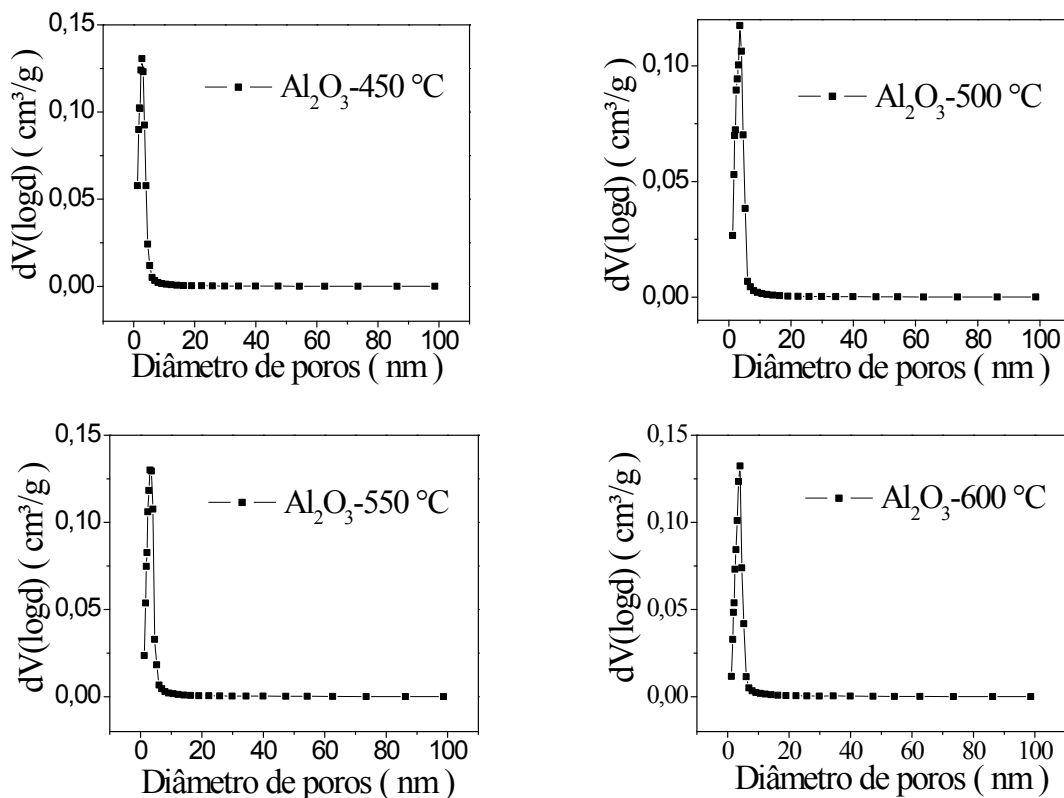


Figura 2 - Volume de poros versus diâmetro de poros para a série Al_2O_3 -x.



Os picos de difração de raios X (DRX) são apresentados na Figura 3. O precursor seco, preparado a partir do método da precipitação, apresentou as fases boemita (JCPDS, N° 832384 – $\text{AlO}(\text{OH})$) com estrutura ortorrômbica ($2\theta = 14,492; 28,21; 38,36; 48,94; 49,30; 55,26; 64,14; 64,98$ e 72) e baierita (JCPDS, N° 741119 – $\text{Al}(\text{OH})_3$) com estrutura monoclinica ($2\theta = 18,81; 20,29; 27,87; 40,65; 53,21; 57,74; 59,35; 63,82; 64,41$ e $70,76$). Assim, como já era esperado, o DRX das amostras calcinadas comprovou a existência das aluminas de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

A Figura 4 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC). A TGA permitiu avaliar a variação de massa do

precursor seco em função da temperatura sob uma atmosfera inerte. Com isso observou-se a perda de cerca de 30% de massa do precursor seco. Esta diminuição na porcentagem de massa do precursor está relacionada com a evaporação da água. O resultado do DSC é uma curva do fluxo de calor em função da temperatura. A partir desta curva observou-se a presença de três reações endotérmicas, nas temperaturas aproximadas de 100, 280 e 400 °C. Analisando essas temperaturas, concluiu-se que estas reações correspondem, respectivamente, à reação de ebulição da água, à transição da baierita para η - Al_2O_3 e a transição da boemita para η - Al_2O_3 .

Os resultados da taxa de reação específica (TRE) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP), obtidos na reação de decomposição do isopropanol, na temperatura de 240 °C, são mostrados na Tabela 2. O aumento na temperatura de calcinação causou um ligeiro aumento na taxa de reação específica quando a temperatura aumentou de 450 para 500 °C, depois gerou uma diminuição na TRE, tal diminuição está diretamente relacionada à perda de água e a acidez dos produtos formados. Assim, houve primeiramente um pequeno aumento na produção de propeno e de éter diisopropílico, seguido de uma diminuição em suas produções. Sabe-se que a decomposição do isopropanol ocorre através de duas reações paralelas: a desidratação conduzida pelos sítios ácidos, formando propileno e éter diisopropílico e a desidrogenação para formação de acetona sobre sítios básicos ou redox (Heese *et al.*, 1999; Chang, 1999). Assim, de uma maneira geral, os catalisadores Al_2O_3 -x apresentaram predominantemente sítios ácidos, evidenciado pela formação de propeno e éter diisopropílico como produto. A partir da reação de decomposição do isopropanol não é possível estabelecer a natureza dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Figura 3 - DRX do precursor seco e das amostras calcinadas. Picos referentes às fases (●) γ - Al_2O_3 , (□) η - Al_2O_3 , (♦) baierita (■) boemita

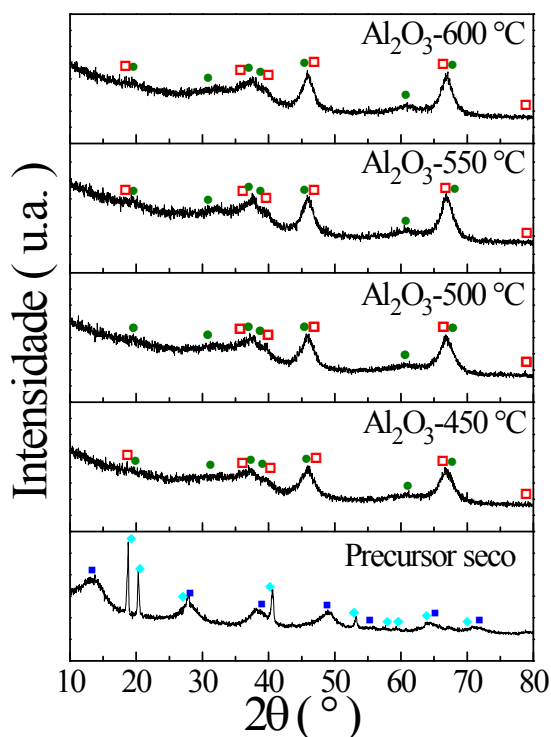


Figura 4 – Resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

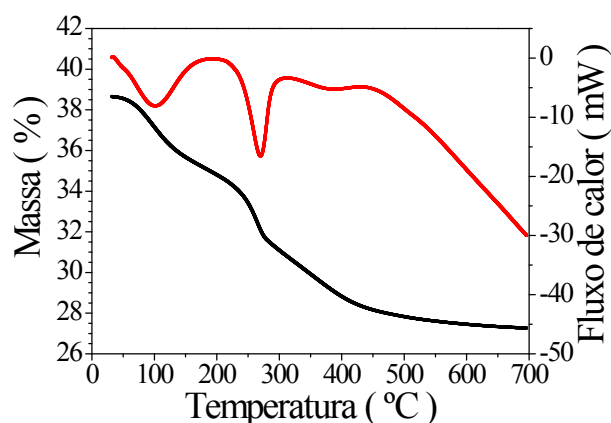


Tabela 2 - Resultados da taxa de reação específica (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores a 240 °C.

Catalisadores	TER ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) / 240 °C	
		Propeno	Éter diisopropílico
Al ₂ O ₃ -450 °C	19,0	17,0	2,0
Al ₂ O ₃ -500 °C	21,0	18,0	3,0
Al ₂ O ₃ -550 °C	18,0	14,0	3,0
Al ₂ O ₃ -600 °C	12,0	10,0	1,0

4. CONCLUSÕES

As propriedades texturais dos catalisadores Al₂O₃-x foram modificadas pelo aumento da temperatura de calcinação. Assim, em cada temperatura de calcinação, os catalisadores estudados apresentaram características diferentes de área específica, de volume de poros e de diâmetro de poros. A síntese do precursor revelou, no DRX, um material composto por boehmita e baierita. Todos os catalisadores calcinados apresentaram em DRX aluminas de transição tipo γ -Al₂O₃ e η -Al₂O₃. No resultado da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC), observou-se uma grande perda de massa e a presença de três reações endotérmicas, devido à eliminação da água da estrutura do óxido de alumínio. A partir da reação de decomposição do isopropanol, conclui-se que os catalisadores apresentaram basicamente sítios ácidos, evidenciado pela formação de propeno e éter diisopropílico. Além disso, verificou-se que o aumento na temperatura de calcinação diminuiu a atividade catalítica pela diminuição de sítios ácidos superficiais.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e à FAPESP (2013/23400-4).

6. REFERÊNCIAS

- CHANG, T. Controversy over MTBE in gasoline rages on. *Oil Gas J.*, v. 97, p. 34-36, 1999.
- GERVASINI, A.; AUROX, A., Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. *J. Catal.*, v. 131, p. 190-198, 1991.
- GITZEN, W. H., Alumina as a Ceramic Material. *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 121-199, 1970.
- HEESE, F. P.; DRY, M.; MOLLER, K. P. Single stage synthesis of diisopropyl ether – An alternative octane enhancer for lead-free petrol. *Catal. Today*, v. 49, p. 327-335, 1999.
- MA, M.G.; ZHU, J.F., A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies, *Mater. Lett.*, v. 63, p. 881–883, 2009.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, v. 24(6), p. 808-818, 2001.

WANG, Y.; WANG, J.; SHEN, M.; WANG, W., Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminum. *J. Alloys Compd.*, v.467, p.405–412, 2009.