

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES $VO_x/MoO_x/Mg_{0,5}AlO_x$

Débora M. Meira¹, Gilberto G. Cortez^{1,}*

¹Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo/Laboratório de Catálise II, Departamento de Engenharia Química, Campus I, Rod. Itajubá-Lorena Km 74,5 Campinho, Lorena-SP, debsmeira@hotmail.com

Resumo- Catalisadores eficientes para a desidrogenação oxidativa de parafinas leves foram preparados a partir de óxidos mistos de vanádio e molibdênio. Esses metais foram suportados sobre precursores do tipo hidrotalcita pelo método de impregnação. A caracterização dos catalisadores foi feita por espectroscopia de absorção atômica, difratometria de raios-X, redução a temperatura programada e reação de decomposição do isopropanol. As técnicas realizadas permitiram avaliar a influência da composição nas características estruturais e propriedades ácido-base dos catalisadores.

Palavras-chave: Hidrotalcita; Coprecipitação; Vanádio; Molibdênio.

Área do Conhecimento: Engenharia Química, catálise

Introdução

Nas últimas décadas têm sido investigado o uso de óxidos metálicos de transição como catalisadores para a oxidação seletiva de alcanos de baixo peso molecular [Kung, H. H.; Nieto, J. M. Lopez]. Atualmente a investigação vem sendo explorada com o uso de vanádio [Mamedov, E. A.] e molibdênio [Chary, K. V. R., et. al.] como metais ativos em catalisadores para reação de desidrogenação oxidativa de parafinas leves. Para esta reação, o sistema catalítico necessita tanto de funções redox como de propriedades ácidas e básicas superficiais [Banares, M. A.; Cortez, G. G., et al.]. A ativação da ligação C-H ocorre de forma irreversível através de espécies metálicas superficiais, mediante oxigênios da rede e de grupos superficiais terminais seguindo um mecanismo redox Mars-van Krevelen [Mars, P., et al.]. O uso de precursores do tipo hidrotalcitas como suporte de catalisadores é uma alternativa interessante por apresentar metais distribuídos homogeneamente na estrutura e, após tratamento térmico, resultar na formação de um óxido misto formado por partículas estáveis e altamente dispersas na superfície [Mitchell, P. C. H., et. al.; Carja, G., et. al.; Wegrzyn, A., et.al.]. As propriedades catalíticas desses óxidos dependem fortemente da composição dos metais constituintes e do método de preparação.

O objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a influência da composição química nas propriedades estruturais e nas propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores de $yMo-V/Mg_{0,8}AlO_x$.

Metodologia

Síntese dos catalisadores

Empregou-se o método da coprecipitação contínua para síntese dos precursores tipo hidrotalcita. Soluções aquosas contendo 1,0 mol/L de nitratos de Al e Mg foram utilizadas com a relação atômica $Al^{3+}/(Mg^{+2} + Al^{+3}) = 0,5$. Uma solução de 1,5 mol/L de Na_2CO_3 foi utilizada como agente precipitante. Com o auxílio de bombas dosadoras as soluções foram adicionadas continuamente a um reator (150 mL) de mistura contínuo sob forte agitação. O pH da reação, medido por um pHmetro digital acoplado ao reator, foi mantido no valor de $10 \pm 0,4$ sendo ajustado através da vazão dos reagentes. A temperatura de reação foi constante em $55^\circ C$ sendo que as soluções foram aquecidas em um banho termostático antes de chegarem ao reator. Ao final da reação o precipitado formado foi envelhecido, sob lenta agitação mecânica, a $40^\circ C$ por 24h. Após este processo, o precipitado foi separado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada até que o pH fosse neutro. As amostras foram secas a $90^\circ C$ por 24h. A adição de vanádio e molibdênio sobre o suporte na forma de pó foi realizada em um roto-evaporador a $70^\circ C$ sob vácuo, com soluções aquosas dos sais de NH_4VO_3 e $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Esta série de catalisador foi identificada como $xMoV/Mg_{0,8}Al$. A concentração nominal de vanádio nos catalisadores foi fixada em 6,5%p/p e a de molibdênio em 4,5; 7,5 e 10,5%p/p para cada catalisador. Após a etapa de impregnação, os materiais sólidos foram secos a $90^\circ C$ e calcinados a $450^\circ C$ por 4h.

Análise elementar

A composição química de V, Mo, Mg e Al nas amostras foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama em um equipamento Perkin Elmer, modelo Analyst. As amostras foram digeridas com uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ na proporção de 3/1 (v/v).

Difratometria de raios-X

A difração de raios-X das amostras foi realizada a partir do método do pó, utilizando-se um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyefley 1001 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) monocromada com um filtro de níquel. O tubo de raios-X foi operado a 40kV e 30 mA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando-se um passo $2\theta = 0,05^\circ$ (1 passo por segundo) de 7 a 80° . As fases cristalinas foram identificadas com auxílio à biblioteca do JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards).

Redução a temperatura programada.

Para a determinação do perfil de redução das espécies redutíveis presentes no catalisador, as amostras (25 mg) foram submetidas a uma secagem sob fluxo de He a 200°C durante 1h e em seguida foram reduzidas à taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura de 30°C até 900°C sob fluxo (30mL/min) de uma mistura redutora contendo 10% H_2/N_2 . Esta análise foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica.

Atividade Catalítica

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol utilizando-se as mesmas condições adotadas por Meira et al. [11].

Resultados

A composição elementar dos metais (% p/p) nos catalisadores são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 Composição elementar dos catalisadores

Amostras	a	b	c	d
y (N)	0,5	0,5	0,5	0,5
y (E)	0,51	0,51	0,50	0,52
Mg	13,77	14,91	15,12	13,69
Al	14,46	15,50	15,04	14,65
V	0	6,31	6,12	5,66
Mo	0	4,54	7,29	10,82

$y = \text{Al}^{3+}/(\text{Mg}^{+2} + \text{Al}^{+3})$; y (N) = nominal;

y (E) = experimental; (a) = MgyAl;

(b) 4,5MoV/ MgyAl; (c) = 7,5MoV/MgyAl;

(d) = 10,5MoV/MgyAl

As fases encontradas nos difratogramas de raios-X (DRX) dos precursores secos a 90°C e impregnados com vanádio e molibdênio e as amostras calcinadas a 450°C são mostrados na Figura 1 e Figura 2, respectivamente.

A Figura 3 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores estando as temperaturas máximas de redução destacadas em cada pico.

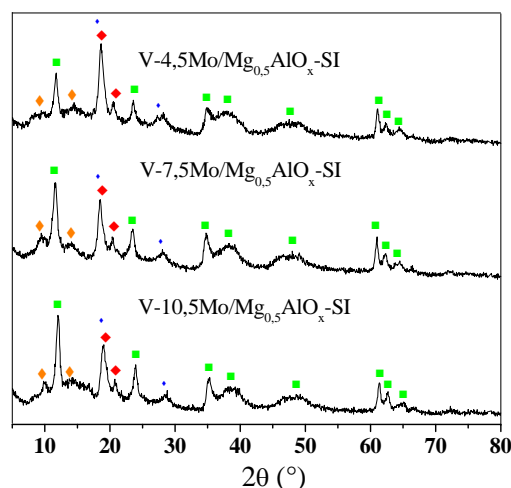


Figura 1 Difratograma dos precursores secos; hidrotalcita (■); gibbsita (●); brucita (◆); Mo-Mg (▼).

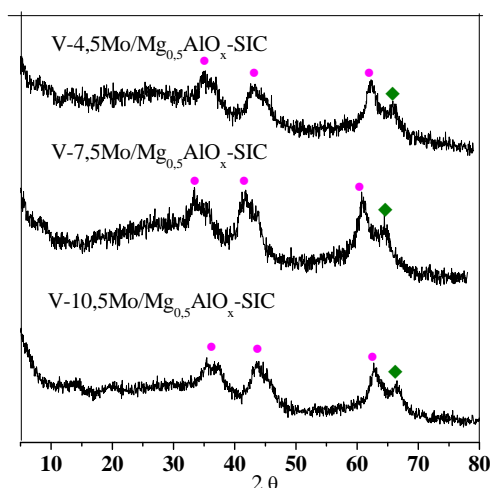


Figura 2 Difratograma dos catalisadores; MgO (●); MgAl_2O_4 (◆).

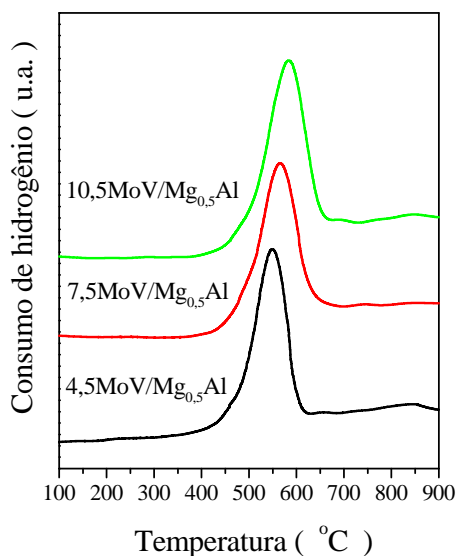


Figura 3 Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores.

A Tabela 2 apresenta os resultados de atividade catalítica específica ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) dos catalisadores $x\text{MoV/Mg}_{0,5}\text{Al}$ avaliados nas temperaturas de 260°C, 270°C e 280°C, para conversão abaixo de 10% do isopropanol.

Tabela 2 Resultados de atividade catalítica específica dos catalisadores $x\text{MoV/Mg}_{0,5}\text{Al}$.

Amostras	Atividade catalítica específica ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)		
	Propileno		
	260°C	270°C	280°C
4,5MoV/Mg _{0,5} Al	0,63	1,26	2,04
7,5MoV/Mg _{0,5} Al	2,05	3,14	5,12
10,5MoV/Mg _{0,5} Al	1,98	3,09	4,94
	Acetona		
	260°C	270°C	280°C
	4,5MoV/Mg _{0,5} Al	0,13	0,32
7,5MoV/Mg _{0,5} Al	0,20	0,44	0,68
10,5MoV/Mg _{0,5} Al	0,31	0,81	1,26

Discussão

Os resultados da Tabela 1 mostram que a composição dos catalisadores experimental está de acordo com a composição teórica determinada.

Em todas as amostras da Figura 1 está presente a fase cristalina com estrutura tipo hidrotalcita (JCPDS, 22-0700) em $2\theta \approx 11,71^\circ$; $23,63^\circ$; $35,05^\circ$; $37,86^\circ$; $48,05^\circ$; $61,2^\circ$; $62,42^\circ$; $64,37^\circ$ e outras fases cristalinas segregadas tais como gibbsita (JCPDS 7-324) em $2\theta \approx 18,73^\circ$; $28,2^\circ$ e brucita (JCPDS, 7-239) em $2\theta \approx 18,73^\circ$; $20,5^\circ$. Além dessas fases, podemos

observar ainda o aparecimento de picos em $2\theta \approx 9,76^\circ$; $13,97^\circ$ correspondentes à uma fase atribuída à interação do Mo com o Mg da estrutura da hidrotalcita. Na Figura 2 observamos a presença da fase MgO (JCPDS, 4-829) em $2\theta \approx 36,31^\circ$; $43,84^\circ$; $62,78^\circ$ e ainda, a presença de uma fase MgAl_2O_4 (JCPDS, 21-1152) para $2\theta \approx 66,50^\circ$. Nenhum pico referente à fase cristalina V_2O_5 (JCPDS, 9-387) e/ou à fase MoO_3 (JCPDS, 5-0508) foi encontrado nestes catalisadores. A ausência de picos de difração referentes a essas fases cristalinas deve estar relacionada à alta dispersão do óxido e/ou ao pequeno tamanho do cristalito (inferior a 5 nm), característica essas que os tornam amorfos à difração de raios-X.

Observa-se, na Figura 3 que a temperatura máxima de redução do vanádio aumenta com o conteúdo do molibdênio no catalisador ($x = 4,5\%$, $T = 550^\circ\text{C}$; $x = 7,5\%$; $T = 567^\circ\text{C}$; $x = 10,5\%$; $T = 584^\circ\text{C}$). Este aumento na temperatura máxima de redução pode ser atribuído à interação do molibdênio com o vanádio no catalisador, a qual provoca uma diminuição da redutibilidade do vanádio sendo este efeito mais pronunciado com o aumento do conteúdo do Mo no catalisador.

Propileno e acetona foram os produtos principais da reação de decomposição do isopropanol. Os resultados mostram que o aumento da composição de molibdênio favorece a produção de propileno e acetona. O aumento do conteúdo de molibdênio para 10,5%p/p promoveu uma diminuição na formação de propileno e um aumento na formação de acetona por área específica do catalisador, como pode se observar na Tabela 2.

Conclusão

A síntese dos precursores obtidos por coprecipitação contínua, promoveu a formação de fases cristalinas tipo hidrotalcita e ainda fases segregadas do tipo gibbsita e brucita. A ausência de picos de difração referentes a fases cristalinas relacionadas ao vanádio e ao molibdênio deve estar relacionada à alta dispersão desses óxidos metálicos sobre o suporte. O aumento do conteúdo de molibdênio no catalisador promoveu um aumento na temperatura máxima de redução do vanádio que pode ser atribuído a uma provável interação entre os dois metais, o qual favorece a produção do propileno até 7,5%p/p de Mo no catalisador.

Agradecimentos

Ao grupo de catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/Cachoeira Paulista/SP) na caracterização textural da alumina

e à FAPESP (Proc.: 06/50081-3) pela bolsa concedida a D. M. Meira.

Referências

- Banares, M. A. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review. **Catalysis Today**. V.51, n.2, p.319-348, 1999.
- Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. Mg-V-Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow. **Journal of Catalysis**. V.218, n.1, p.104-110, 2003.
- Chary, K. V. R.; Kumar, C. P.; Reddy, K. R.; Bhaskar, T.; Rajiah, T. Characterization and catalytic properties of MoO₃-V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Communications**. V.3, n.1, p.7-13, 2002.
- Cortez, G. G.; Fierro, J. L. G.; Banares, M. A. Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. **Catalysis Today**. V.78, n.1-4, p.219-228, 2003.
- Kung, H. H. Oxidative dehydrogenation of light (C₂ to C₄) alkanes. **Advances in Catalysis**. V.40, p.1-38, 1994.
- Mamedov, E. A.; Cortes Corberan, V. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. **Applied Catalysis, A: General**. V.127, n.1-2, p.1-40, 1995.
- Mars, P.; van Krevelen, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**. V.3(Spec. Suppl.), p.41-59, 1954.
- Meira, D. M.; Cortez, G. G.; Monteiro, W. R.; Rodrigues, J. A. J. Vanadium oxides supported on hydrotalcite-type precursors: the effect of acid-base properties on the oxidation of isopropanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. V.23, n.3, p.351-358, 2006.
- Mitchell, P. C. H.; Wass, S. A. Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis, A: General**. V.225, n.1-2, p.153-165, 2002.
- Nieto, J. M. Lopez. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reactions. **Topics in Catalysis**. V.15, n.2-4, p.189-194, 2001.
- Wegrzyn, A.; Rafalska-Lasocha, A.; Dudek, B.; Dziembaj, R. Nanostructured V-containing hydrotalcite-like materials obtained by non-stoichiometric anion exchange as precursors of catalysts for oxidative dehydrogenation of n-butane. **Catalysis Today**. V.116, n.1, p.74-81, 2006.