

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO SOBRE ALUMINA DOPADA POR METAIS ALCALINOS

Maria Lúcia Sato¹, Gilberto Gacia Cortez^{1,}*

¹ Escola de Engenharia de Lorena – USP / Departamento de Engenharia Química, Campus I, Rod. Itajubá–Lorena, Km 74,5 - Caixa Postal 116, 12602-810, Lorena – SP, malusato@yahoo.com.br

Resumo- Foram avaliadas as propriedades ácidas dos catalisadores de vanádio suportado sobre γ -alumina dopada com metais alcalinos, através da reação de decomposição do isopropanol. Os catalisadores foram preparados por impregnação seqüencial do suporte com solução aquosa de hidróxido de metal alcalino e em seguida com solução aquosa de metavanadato de amônio. A caracterização das amostras foi feita por volumetria de nitrogênio, difratometria de raios-X, redução a temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura. Nos resultados da reação de decomposição do isopropanol, observou-se uma diminuição da atividade catalítica com a adição do metal alcalino, na seguinte ordem dos catalisadores: não dopado > Li > Na > K. Os sítios ácidos da alumina foram modificados pela adição do metal alcalino e este efeito foi mais intenso para o K.

Palavras-chave: vanádio, metal alcalino, alumina, isopropanol.

Área do Conhecimento:

Introdução

A desidrogenação oxidativa (ODH) de alcanos leves para obtenção das olefinas é de grande interesse econômico pois tal reação oferece uma alternativa às tecnologias já existentes na produção de alcenos por desidrogenação térmica devido ao elevado custo de energia (KONDRATENKO et al., 2006). Óxidos de vanádio suportado são um dos principais catalisadores utilizados para este tipo de reação. Estes catalisadores apresentam uma boa performance à olefinas, porém são fortemente afetados pela interação com o suporte e sua textura (AMANO et al., 2007). A alumina como suporte possui uma importância significativa na catálise heterogênea. Sua estrutura é complexa com diversas fases formadas sob diferentes condições de síntese (MARTÍNEZ-HUERTA et al., 2006).

A dopagem com metais alcalinos pode levar a uma maior seletividade dos correspondentes alcenos, embora diminua a atividade catalítica (AMANO et al., 2007). Os catalisadores à base de óxido de vanádio suportado também são empregados em reações de oxidação seletiva, redução catalítica seletiva do NO_x com NH_3 , oxidações do SO_x e do o-xileno para anidrido ftálico (WANG et al., 2004).

No presente trabalho, sintetizou-se uma boehmita precursora da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cujas propriedades ácidas superficiais foram modificadas pela adição de metais alcalinos (Li, Na ou K) e por vanádio. As características ácidas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol.

Metodologia

O precursor boehmita foi obtido em um reator batelada sob agitação mecânica, acidificando uma solução de aluminato de sódio (Riedel-de-Haen) com ácido nítrico 6 M, até um pH próximo de 9. Manteve-se o meio reacional sob agitação vigorosa, para uma melhor homogeneização a fim de favorecer a formação de um gel, a uma temperatura em torno de 50°C , com auxílio de um banho termostatizado. Após 10 minutos, isolou-se o gel formado por filtração a vácuo, foi lavado com água quente, seco em estufa a 60°C por 24 h e calcinado a 600°C por 5 h.

Em seguida, impregnou-se com solução aquosa de hidróxido de metal alcalino (Li, Na ou K), em um roto-evaporador a 70°C sob vácuo para remoção total da água. A composição nominal em % p/p do Li, Na e K sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi de 0,53, 1,73 e 2,91, respectivamente. O sólido obtido foi seco em estufa a 110°C por 24 h e calcinado a 450°C por 4 h, e identificado como $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ (M = Li, Na ou K). Do mesmo modo, ao suporte adicionou-se uma solução aquosa de NH_4VO_3 a 70°C em roto-evaporador sob pressão de vácuo até a remoção total da água. A quantidade de vanádio nominal em % p/p sobre $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ foi 3,74. O sólido obtido foi seco e calcinado nas mesmas condições anteriores. Identificou-se o catalisador como V/M/Al.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida foi caracterizado por volumetria de N_2 em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000, na determinação da área específica (método BET) e de volume de poros até 200\AA ; na determinação da distribuição do volume de poros; por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um

equipamento da marca LEO, modelo 1450 VP, na avaliação da morfologia; por difratometria de raios-X (DRX) em um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyeflex 1001 com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$), na identificação das fases cristalinas e; redução a temperatura programada (TPR) na a determinação do perfil de redução das espécies redutíveis presentes no catalisador, em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000.

Os catalisadores (V/M/Al) foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator diferencial de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. O isopropanol foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, na vazão de $0,05\text{ mLmin}^{-1}$ e diluído em He na vazão de 40 mLmin^{-1} . Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo de gás (Varian 3350) em linha, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). A reação foi avaliada entre 240°C e 320°C , utilizando-se 100mg de catalisador e um fator tempo de residência (W/F_{A0}) igual a $2,4\text{ g.h/mol}_{\text{isop}}$. A conversão do isopropanol foi calculada a partir de um balanço da quantidade de carbono, sendo que o total de carbono na saída do reator foi assumido como sendo igual à quantidade de carbono do isopropanol alimentado no reator.

Resultados

As Figuras 1 e 2 mostram as imagens de micrografia eletrônica de varredura obtida (MEV) do precursor boehmita seco a 60°C e calcinado a 600°C , respectivamente. Verificou-se que a síntese para a obtenção da boehmita resultou na formação de um material com baixo grau de organização cristalina.

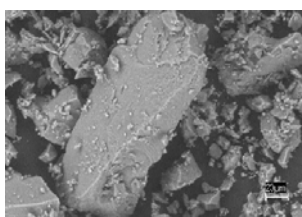


Figura 1– Micrografia da boehmita seca.

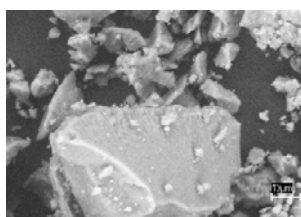


Figura 2- Micrografia da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos da área específica (Sg_{BET}), volume de poros ($V_{\text{P-N}_2}$). Com relação à volumetria de nitrogênio verificou-se que a adição de vanádio sobre o suporte proporcionou uma diminuição do volume de poros e uma diminuição na área específica, devido a um bloqueio do poros da alumina. A adição de lítio ao suporte aumentou a área específica do catalisador V/Li/Al em comparação ao catalisador não dopado,

porém o aumento do raio iônico do metal alcalino sobre o suporte promoveu a uma diminuição da área específica e do volume de poros dos catalisadores com a adição de sódio e potássio. A menor área específica do catalisador não dopado com metal alcalino pode estar relacionado com uma maior distribuição do metal sobre a alumina e, dessa forma, estaria conduzindo a uma diminuição do valor da área específica e do volume de poros desse catalisador.

Tabela 1- Volumetria de nitrogênio(Sg_{BET} e $V_{\text{P-N}_2}$) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores calcinados.

Amostras	$V_{\text{P-N}_2}$ (cm^3g^{-1})	Sg_{BET} (m^2g^{-1})
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,31	209
V / Al	0,29	135
V / Li / Al	0,30	175
V / Na / Al	0,27	149
V / K / Al	0,25	138

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 sobre os catalisadores em questão (V/Al e V/M/Al), os quais são do tipo IV. Verificou-se que o perfil das isotermas não se modificou com a impregnação com os metais alcalinos (Figuras 3. B, C e D).

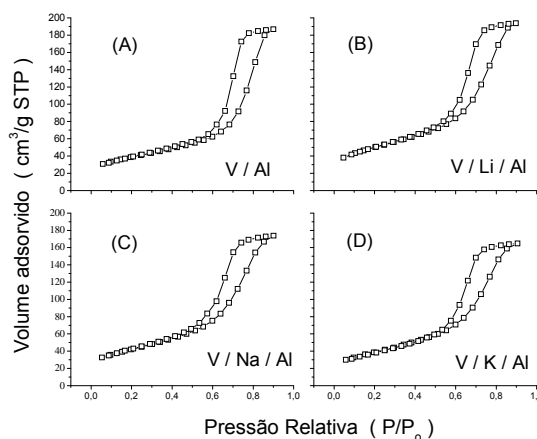


Figura 3- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C dos catalisadores.

Os perfis de DRX da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores V/M/Al são apresentados na Figura 4. Os dados das distâncias interplanares e das intensidades dos picos dos difratogramas de raios-X coincidiram com os valores das fichas obtidos na literatura para o precursor boehmita (JCPDS 21-1307) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0425), respectivamente.

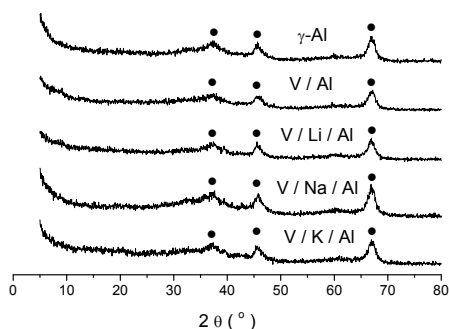


Figura 4- Perfis de DRX do suporte e catalisadores. (●) picos relativos a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 5 representa os perfis de TPR dos catalisadores e a influência do metal alcalino na atividade catalítica específica ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{min}$) dos catalisadores. Os resultados de TPR mostram que as espécies de vanádio redutíveis sobre alumina são afetados pela incorporação do metal alcalino sobre o suporte, ocorrendo um deslocamento do pico de temperatura máxima de redução característica do vanádio. Isto é também observado na Figura 6, onde a atividade catalítica diminui com o aumento do raio iônico do metal alcalino sobre a alumina.

As Figuras 7 e 8 mostram a velocidade de formação específica ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{min}$) dos produtos, obtidos através do teste catalítico, os quais foram afetados pela presença do metal alcalino sobre a alumina e este efeito aumenta com o tamanho do raio iônico ($R_{\text{K}^+} > R_{\text{Na}^+} > R_{\text{Li}^+}$).

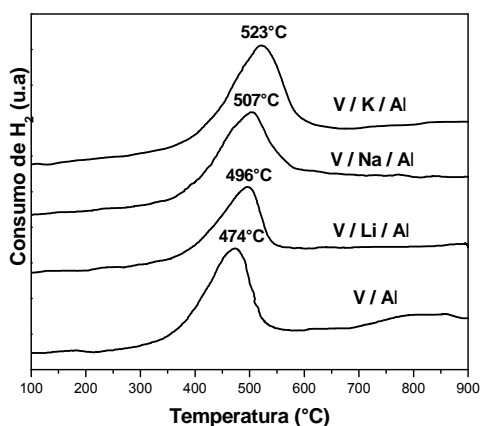


Figura 5- Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores.

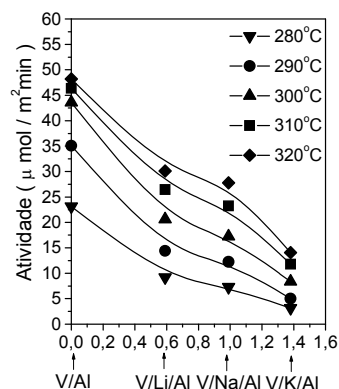


Figura 6- Atividade catalítica versus raio iônico dos metais alcalinos para diferentes temperaturas de reação.

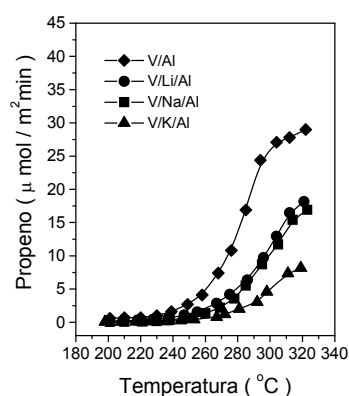


Figura 7- Velocidade de formação do propeno versus temperatura de reação.

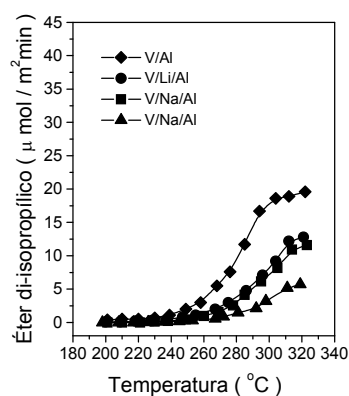


Figura 8- Velocidade de formação do éter diisopropílico versus temperatura de reação.

Discussão

As isotermas do tipo IV são mais pronunciadas quanto maior for a dispersão dos tamanhos de poros, apresentando para valores de p/p_0 , um anel de histerese entre os ramos de adsorção e dessorção. Este tipo de isoterma é característica

de sólidos mesoporosos ($20 < \phi < 500$). O seu comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar (TEIXEIRA et al., 2001).

No DRX observou-se que presença dos metais alcalinos e de vanádio sobre o suporte não modificaram a estrutura da alumina (raias referentes à fase γ - Al_2O_3 , em $2\theta = 36,95^\circ$, $46,10^\circ$ e $66,55^\circ$). É bem provável que as partículas cristalinas correspondentes à fase aluminato de metal alcalino estejam com um tamanho cristalino inferior ao limite de identificação e quantificação do equipamento empregado, isto é, $d_p < 20$ nm, devido à baixa composição dos metais alcalinos e do vanádio.

Com relação ao teste catalítico, a presença de espécies redox, tais como o vanádio nos catalisadores sintetizados neste trabalho, podem ser importantes na atividade desidratante e desidrogenante na reação de decomposição do isopropanol. Busca et al. (1989) encontraram acidez Lewis e Brønsted sobre V_2O_5 . O aumento das espécies de óxido de vanádio suportado sobre óxidos metálicos promove um aumento na acidez de Brønsted e uma diminuição na acidez de Lewis (DATKA et al., 1992). A diminuição na acidez Lewis pode estar associada com a coordenação das espécies VO_x sobre o suporte e o aumento na acidez Brønsted se deve aos grupos V-OH das espécies VOH_4^{-2} e $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_2^{-2}$ sobre o suporte (FERREIRA et al., 2002). A presença de íons alcalinos promoveu uma diminuição dos sítios ácidos (LEMONIDOU et al., 2000).

Conclusão

A γ - Al_2O_3 é de extrema importância a inúmeras reações catalíticas, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para outros metais. O suporte impregnado com vanádio e sem metal alcalino foi o mais ativo na decomposição do isopropanol. Entretanto, a adição de metais alcalinos ao suporte promoveu um decréscimo na atividade catalítica, sendo mais intenso no catalisador impregnado com maior raio iônico.

Agradecimentos

Ao grupo de catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/Cachoeira Paulista/SP) na preparação e caracterização textural da alumina e à FAPESP (Proc.: 06/56929-4) pela bolsa concedida a M. L. Sato.

Referências

- Amano, F.; Yamaguchi, T.; Tanaka, T. Effect of alkali-ion-doping on the local structure and the photocatalytic properties of alumina-supported vanadium oxides. **Catalysis Today**. V.120,n. 2, p.126-132, 2007.

- Busca, G.; Ramis, G.; Lorenzelli, V. FT-IR study of the surface properties of polycrystalline vanadia. **Journal of Molecular Catalysis**. V. 50, n. 2, p. 231-240, 1989.

- Datka, J; Turek, A. M.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**. V. 135, n. 1, p. 186-199, 1992.

- Ferreira, M. L.; Volpe, M. A combined theoretical and experimental study of supported vanadium oxide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 184, n. 1-2, p. 349-360, 2002.

- Kondratenko, E. V.; Cherian, M.; Baens, M. Oxidative dehydrogenation of propane over differently structured vanadia-based catalysts in the presence of O_2 and N_2O . **Catalysis Today**. V.112, n. 1-4, p. 60-63, 2006.

- Lemonidou, A.A.; Nalbandian, L.; Vasalos, I.A. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts Effect of support and alkali promoter. **Catalysis Today**. V.61, n. 1-4, p. 333-341, 2000.

- Martínez-Huerta, M. V.; Gao, X.; Tian, H.; Wachs, I. E.; Fierro, J. L.; Bañares, M. A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**. V.118, n. 3-4, p. 279-287, 2006.

- Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. V. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

- Wang, X.; Wachs, I. E. Designing the activity/selectivity of surface acidic, basic and redox active sites in the supported $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalytic system. **Catalysis Today**. V.96, n. 4, p. 211-222, 2004.