

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO EM ALUMINA-NÍOBIA

Priscilla N. Paulino¹, Gilberto G. Cortezⁿ

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, priscillanpaulino@yahoo.com.br

Resumo- Os suportes foram preparados a partir de uma mistura física dos precursores destes óxidos, boehmita comercial (Catapal A) e ácido nióbio (HY-340, CBMM), ambos sob a forma de pó empregando diferentes concentrações de nióbio (5, 10 e 20 %p/p de Nb₂O₅). Os suportes resultantes foram impregnados com uma solução aquosa de metavanadato de amônio (23 % p/p V₂O₅) com excesso de solvente. Os catalisadores foram caracterizados por análise textural, difratometria de raios-X e redução a temperatura programada - RTP. As propriedades ácidas e básicas dos catalisadores foram avaliadas na reação modelo de decomposição do isopropanol. Os resultados obtidos mostraram o efeito benéfico da adição do nióbio na atividade do catalisador. O catalisador com 20%p/p de HY-340 foi o mais seletivo para propileno, indicando sua potencial aplicação industrial.

Palavras-chave: Alumina; Isopropanol; Nióbio; Vanádio

Área do Conhecimento: Engenharia Química, Catálise

Introdução

Nas últimas décadas têm-se observado um interesse crescente em materiais contendo nióbio, com potencial aplicação em catálise heterogênea, bem como nos óxidos de vanádio (CORTEZ et al., 2002; NOWAK et al., 1999). É sabido que a adição de óxidos de nióbio aumenta significativamente a atividade catalítica dos catalisadores e ainda prolongam a vida dos mesmos quando adicionados em pequenas quantidades como promotores (BURCH; SWARNAKAR, 1991). Segundo Lewandowska et al. (2006), óxidos mistos contendo nióbio e óxido de nióbio suportado sobre outros óxidos de metais de transição também são utilizados como aditivos em catalisadores industriais. Estudos mostram que o efeito promotor do nióbio como um aditivo para um catalisador de MoO₃-V₂O₅ melhora significativamente a seletividade para etileno na reação de desidrogenação oxidativa do etano (BURCH; SWARNAKAR, 1991). Desta forma, existe a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores à base de óxidos metálicos suportados para processos de oxidação catalítica, tais como a desidrogenação oxidativa de parafinas leves.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo preparar e caracterizar catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em alumina-nióbia e avaliar o efeito promotor do nióbio sobre as propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores com auxílio da reação de decomposição do isopropanol. Neste estudo, utilizou-se como suporte do catalisador um óxido de alumina-nióbia obtido a partir de uma mistura

física dos precursores óxidos com diferentes concentrações de nióbio.

Metodologia

Síntese dos catalisadores.

Utilizou-se um precursor de nióbio (HY-340, CBMM) previamente disperso conforme metodologia descrita na patente (CBMM, INPI-Prot. N° 300240209744, 2004), e uma boehmita comercial (Catapal A), ambos sob a forma de pó. A mistura resultante foi submetida a uma etapa de homogeneização em um misturador tipo V durante 20 minutos. Após este período, o pó resultante foi disperso em meio ácido e conformado por extrusão sob a forma de "pellets" cilíndricos de diâmetro aproximado de 3,8mm. O material foi tratado termicamente a 500°C, durante 6h. As composições do sistema Nb₂O₅/Al₂O₃ foram preparadas a partir de 5, 10 e 20 % p/p de Nb₂O₅ em boehmita. Os suportes foram identificados como xNb/Al, onde x é a percentagem em peso de Nb₂O₅.

A adição do vanádio sobre o sistema xNb/Al foi realizada por impregnação úmida empregando-se uma solução aquosa do sal de NH₄VO₃ (Merck, 99,99%) num balão de vidro acoplado a um evaporador rotativo mantido à temperatura de 70°C e vácuo de 600 mmHg. A composição do vanádio foi fixada em 4 átomos de vanádio por nm² de área do sistema xNb/Al (≈ 22,8 % p/p V₂O₅). Os catalisadores identificados como V/xNb/Al, foram tratados termicamente a 450°C durante 4 h, em um forno microprocessado.

Área Superficial Específica e Volume de Poros.

Os valores de áreas específicas (método BET) e volumes de poros foram obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C , utilizando-se um equipamento marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. As amostras foram pré-tratadas em vácuo a 200°C por 2h.

Difratometria de raios-X.

As análises por difratometria de raios-X foram realizadas empregando-se o método do pó, utilizando-se um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyeley 1001, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), filtro de Ni e potência de 40kV. Os difratogramas de raios-X foram obtidos com 2θ variando de 5 a 80° , usando um passo de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Redução a temperatura programada.

Para a determinação do perfil de redução das espécies redutíveis presentes no catalisador, uma massa de 40 mg de amostra foi submetida a uma secagem sob fluxo de He a 200°C durante 1h e, em seguida foram submetidas à redução a uma taxa de 10°Cmin^{-1} da temperatura ambiente até 950°C sob fluxo (30mL min^{-1}) 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 (DCT).

Atividade Catalítica.

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo confeccionado em quartzo e fluxo contínuo de reagentes a pressão atmosférica. A ativação do catalisador foi realizada *in situ* a 200°C por 2h, sob fluxo de oxigênio (AGA, 99,9999%). O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%, Merck) com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, à vazão de $0,05 \text{ mLmin}^{-1}$ e diluído em He (74 mLmin^{-1}). A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 160 a 310°C , utilizando-se uma massa de catalisador de 100 mg e um fator tempo de residência (W/F_{A0}) igual a $2,4 \text{ g h mol}_{\text{isop}}^{-1}$. Os gases efluentes do reator foram analisados, em linha, por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo VARIAN CG-3350, equipado com um DCT e dotado de uma coluna Carbowax 20M, operando com rampa de aquecimento entre 30 e 150°C . O gás de arraste utilizado foi o hélio. A conversão do isopropanol foi calculada a partir do balanço da quantidade de carbono, assumindo que o total deste elemento na saída do reator é igual à quantidade de carbono do isopropanol alimentado no reator.

Resultados

Os resultados de área específica BET e volume de poros dos catalisadores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Área específica (Sg) e volume de poros (Vp) dos catalisadores e suportes.

Suportes e Catalisadores	Sg ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Vp ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
Nb_2O_5	97	0,19
Al_2O_3	241	0,40
5Nb/Al	223	0,38
10Nb/Al	228	0,35
20Nb/Al	218	0,21
V/Nb	85	0,17
V/Al	191	0,32
V/5Nb/Al	179	0,31
V/10Nb/Al	180	0,29
V/20Nb/Al	165	0,28

Os resultados de difração de raios-X dos suportes e catalisadores são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

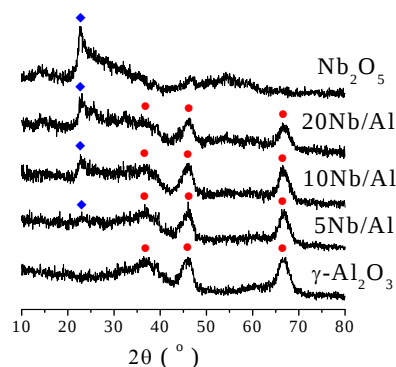


Figura 1 - Difratogramas dos suportes (●) picos referentes a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (◆) picos referentes as fases TT ou T do Nb_2O_5 .

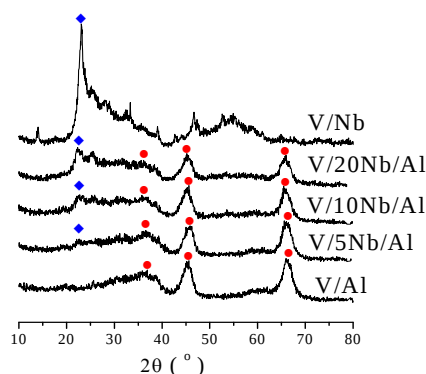


Figura 2 - Difratogramas dos catalisadores; (●) picos referentes a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (◆) picos referentes as fases TT ou T do Nb_2O_5 .

As análises de redução a temperatura programada (RTP) dos suportes e dos catalisadores são apresentadas respectivamente, nas Figuras 3 e 4.

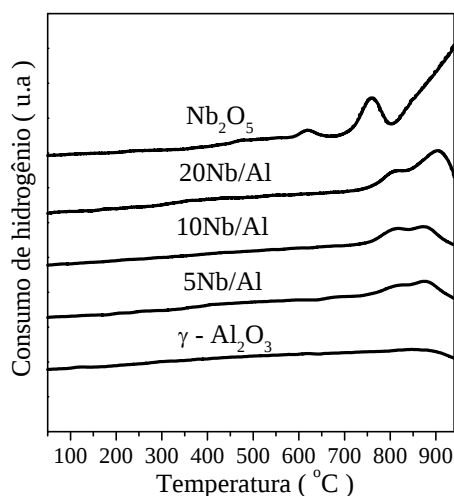


Figura 3 - Perfis de RTP dos suportes xNb/Al.

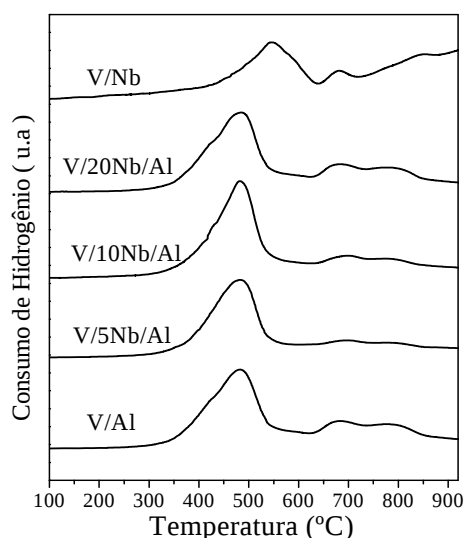


Figura 4 - Perfis de RTP dos catalisadores V/xNb/Al.

Na Tabela 2, são apresentados os resultados da atividade catalítica ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) dos catalisadores V/xNb/Al ($x = 0$ a 20 % p/p de Nb_2O_5) avaliados na reação de decomposição do isopropanol nas temperaturas de 240°C, 250°C e 260°C.

Tabela 2 - Resultados de atividade catalítica específica dos catalisadores.

Amostras	Atividade catalítica específica ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)		
	Propileno		
	240°C	250°C	260°C
V/Al	2,59	4,26	6,77
V/Nb	33,52	47,35	57,95
V/5Nb/Al	3,54	5,51	8,49
V/10Nb/Al	2,81	4,93	8,49
V/20Nb/Al	3,71	6,65	11,03
	Acetona		
	240°C	250°C	260°C
V/Al	0,12	0,32	0,51
V/Nb	0	0	0
V/5Nb/Al	0,06	0,25	0,38
V/10Nb/Al	0,54	0,72	0,91
V/20Nb/Al	0,64	0,92	1,22

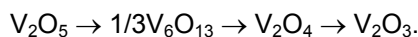
Discussão

A adição do vanádio ao suporte nióbia-alumina causa diminuição nos valores de área específica dos catalisadores em relação aos suportes (Tabela 1), efeito esse provavelmente atribuído ao bloqueio dos poros pelas espécies contendo vanádio. Para quantidades de nióbio entre 5 a 10% obtêm-se catalisadores com a mesma área específica, porém a 20% observa-se uma sensível diminuição no valor da área específica.

Na Figura 1, o perfil de DRX da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta picos em 2θ iguais a $45,80^\circ$ e $66,62^\circ$, segundo Zou et al. (2006), característicos da fase boehmita quando calcinada a 600°C . O Nb_2O_5 calcinado a 500°C se encontra praticamente no estado amorfo, apresentando um início de formação de planos cristalográficos evidenciado por um pico intenso em $2\theta = 22,74^\circ$ que é característico da fase TT ou T do óxido de nióbio. Nos resultados de DRX da Figura 2, percebe-se que após a impregnação com o vanádio, não foi evidenciada a formação de picos referentes ao óxido de vanádio, provavelmente devido à alta dispersão das espécies de vanádio na superfície, podendo estar em estado amorfo ou as partículas são muito pequenas para serem detectadas pelo DRX.

Na Figura 3, o perfil de redução do óxido de nióbio apresenta dois picos de temperaturas: um próximo a 620°C e o outro em 760°C , sendo este último mais intenso. Nos suportes xNb/Al, observa-se que o aumento da concentração do óxido de nióbio na mistura alumina-nióbia, proporciona a estabilidade das espécies nióbia frente a redução.

O V_2O_5 mássico apresenta três temperaturas máximas de redução (663°C , 696°C e 836°C) correspondentes às espécies $\text{V}^{+4,33}$, V^{+4} e V^{+3} , segundo a seguinte etapa, descrito por Bosch et al. (1984):



Neste estudo, foi observado que a temperatura máxima de redução do vanádio não aumenta com a quantidade de nióbio no catalisador, conforme mostrado na Figura 4. O óxido de vanádio mássico reduz-se de V^{+5} à V^{+4} ,³³ na temperatura de 663°C. Com a interação desse metal com a alumina, essa temperatura diminui para 482°C e permanece inalterada em todos os catalisadores. Nos catalisadores $\text{V}/x\text{Nb}/\text{Al}$, o aumento da concentração de nióbio, favorece um deslocamento dos picos referentes a redução do nióbio para temperaturas mais elevadas. A adição de vanádio ao suporte, provoca um deslocamento dos respectivos picos de redução do nióbio para valores mais elevados de temperatura (680°C e 780°C), como pode ser observado no catalisador $\text{V}/20\text{Nb}/\text{Al}$. Tal deslocamento pode ser atribuído à forte interação entre o nióbio e o vanádio (CHARY et al., 2002).

Os principais produtos da decomposição do isopropanol foram propileno e acetona. Os resultados da atividade específica mostram que a adição de nióbio em alumina promove um aumento na produção da olefina, como pode ser evidenciado na Tabela 2, que indica a produção de propileno ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) em função da temperatura reacional. Para as diferentes temperaturas de reação, o aumento da quantidade de nióbio no catalisador favoreceu a produção da acetona. Estes resultados evidenciam que o aumento da quantidade de nióbio nos catalisadores podem ter gerado sítios básicos provenientes de grupos $\text{V}-\text{OH}$ das espécies VOH_4^{-2} e $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_2^{-2}$ na superfície do suporte (FERREIRA; VOLPE, 2002), que causaria um aumento na formação da acetona.

Conclusão

Com a adição de nióbio no sistema V/Al , houve uma diminuição na área específica e no volume de poros dos catalisadores.

A partir dos resultados de difratometria de raios-X, observou-se que o vanádio se encontra provavelmente dispersos em todos os catalisadores, como também não foi observada a formação de novas fases $\text{V}-\text{Nb}-\text{Al}$.

Os resultados de redução a temperatura programada mostraram o surgimento de picos de redução do nióbio com o aumento da concentração deste no catalisador. Quanto ao pico referente à redução do vanádio, este se manteve praticamente constante em todos os catalisadores.

Nos resultados obtidos pela reação de decomposição do isopropanol, observou-se que o sistema $\text{V}/x\text{Nb}/\text{Al}$ foi eficiente para a produção de propileno devido às pequenas quantidades produzidas dos outros produtos (acetona). Já o

catalisador com maior concentração de nióbio, foi mais seletivo para propileno.

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.: 06/57281-8) pela bolsa concedida a P. N. Paulino.

Referências

- BOSCH, H.; KIP, B. J.; VAN OMMEN, J. G.; GELLINGS, P. J. Factors influencing the temperature-programmed reduction profiles of vanadium pentoxide **J. Chem. Soc.** V.1, p.2479 – 2488, 1984.
- BURCH, R.; SWARNAKAR, R. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-molybdenum oxide and vanadium-niobium-molybdenum oxide catalysts **Applied Catalysis** V.70, n. 1, p. 129-148, 1991.
- CHARY, K. V. P.; KUMAR, C. P.; REDDY, K. R.; BHASKAR, T.; RAJIAH, T. Characterization and catalytic properties of $\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ catalysts **Catalysis Communications** V.3, n.1, p.7-13, 2002.
- CORTEZ, G.G.; BAÑARES M.A. A Raman Spectroscopy Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement **Journal of Catalysis** V.209, n.1, p. 197-201, 2002.
- 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.
- LEWANDOWSKA, A. E.; BAÑARES, M. A. *In situ* TPR/TPO-Raman studies of dispersed and nano-scaled mixed V-Nb oxides on alumina **Catalysis Today** V.118, n.3-4, p.323-331, 2006.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis **Chem. Rev.** V.99, n.12, p.3603–3624, 1999.
- ZOU, H.; GE, X.; SHEN, J. Surface acidity and basicity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with K^+ and La^{3+} and calcined at elevated temperatures **Thermochimica Acta** V. 397, n.1-2, p. 81-86, 2003.