

ESTUDO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE V-K-Nb-AI NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

M. A. de OLIVEIRA¹, J. A. J. RODRIGUES² e G. G. CORTEZ^{1,*}

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 – Catalisadores baseados em óxidos metálicos têm sido muito utilizados nos últimos anos em vários processos químicos. Dentre os principais catalisadores, estão os sistemas contendo V_2O_5 , Nb_2O_5 e Al_2O_3 . Metais alcalinos, como o potássio, são frequentemente utilizados como promotores em reações de oxidação seletiva com o objetivo de proporcionar melhores seletividades catalíticas aos mecanismos de reação. Neste trabalho, óxidos de $Nb_2O_5-Al_2O_3$, utilizados como suporte com 15% e 45% de pentóxido de nióbio, foram preparados por impregnação incipiente. Os catalisadores não dopados com potássio foram preparados por impregnação úmida com 4 átomos de vanádio/ nm^2 de suporte e os catalisadores com potássio e vanádio foram sintetizados por coimpregnação com aos suportes. As técnicas utilizadas para caracterização dos suportes e catalisadores foram: volumetria de nitrogênio, difratometria de raios X e redução à temperatura programada (RTP). As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas na reação modelo de decomposição do isopropanol.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores de óxidos de vanádio suportados em nióbio têm sido amplamente estudados em reações de desidrogenação oxidativa de propano (Cherian et al., 2003). As propriedades catalíticas da fase ativa do óxido de vanádio suportado são influenciadas principalmente pela sua dispersão e natureza do suporte (Chary et al., 2004). Tais propriedades do V_2O_5 , entre elas o seu forte caráter redox, vêm sendo relacionadas à modificação na coordenação e na natureza das espécies VO_x na superfície dos óxidos suportes. Metais alcalinos são frequentemente utilizados como promotores em reações de oxidação seletiva com o objetivo de proporcionar melhores seletividades catalíticas aos mecanismos de reação (Zhao et al., 2006). A adição de potássio, ou metais alcalinos de uma forma geral, em catalisadores de óxidos mistos tem sido reportada como sendo benéfica em termos de seletividade para produção de olefinas em reações de oxidação seletiva de alcanos, em função da redução da acidez e do aumento da basicidade na superfície dos catalisadores (Lemonidou et al., 2000).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivos principais avaliar as propriedades texturais de catalisadores $V_2O_5/Nb_2O_5-Al_2O_3$ e a influência do metal alcalino potássio em tais propriedades através de diferentes técnicas de caracterização.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos catalisadores

A síntese dos suportes γ NbAl ($y = 15\%$ e 45% de Nb_2O_5) foi realizada por impregnação incipiente em γ - Al_2O_3 de uma solução de cloreto de nióbio ($NbCl_5$) dissolvida em etanol anidro. A impregnação foi realizada gotejando-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta de *pasteur*, o volume apropriado da solução de cloreto de nióbio em etanol sobre a amostra de Al_2O_3 , contida em béquer de 250 mL, de modo a não exceder o volume poroso da alumina, garantindo assim uma efetiva absorção da solução pelos poros do sólido. Após o término da impregnação as amostras foram calcinadas a $600^\circ C$ em forno, sob fluxo de O_2 , por 5h.

Para a impregnação do vanádio nos suportes foi utilizado o método de impregnação via úmida com excesso de solvente (água). Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de NH_4VO_3 aquecida a $70^\circ C$. Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do roto evaporador, foi adicionada a massa do suporte γ NbAl em forma de pó. A massa do sal foi calculada de forma que a concentração de vanádio, ao final dos tratamentos térmicos subsequentes, fosse fixada em 4 átomos de vanádio por nm^2 , o que corresponde a 16% (p/p) de V_2O_5 em relação ao suporte. Ao final da etapa de impregnação, o pó residual foi seco a $110^\circ C$ por 24h em estufa, e depois calcinado a $450^\circ C$ por 5h em forno. O catalisador final foi identificado como V/ γ NbAl.

A síntese dos catalisadores dopados com potássio foi realizada através da adição conjunta de KOH e NH_4VO_3 em água aquecida a $70^\circ C$ num balão do rotoevaporador. Após a dissolução dos reagentes, foi adicionada a massa do suporte γ NbAl em forma de pó, seguindo-se o mesmo procedimento para a síntese dos catalisadores V/ γ NbAl. A massa de hidróxido de potássio foi calculada de maneira que a concentração de K_2O nos catalisadores fosse de $1,5\%$ (p/p). O catalisador obtido foi identificado como KV/ γ NbAl.

2.2 Caracterização físico-química

Os produtos obtidos foram caracterizados por volumetria de nitrogênio a $-196^\circ C$, para obtenção das medidas de áreas superficiais, volume de poros e distribuição de volume de poros, pelos métodos BET e BJH, por difratometria de raios-X, pelo método do pó, para a identificação das fases cristalinas, com auxílio da biblioteca do JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards (PCPDFWIN, 2002) e por redução à temperatura programada (RTP), para determinação do perfil de redução das espécies redutíveis presentes nos catalisadores.

As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. Para análise, utilizou-se 140 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de vidro borossilicato com fluxo contínuo do reagente. O reator foi alimentado com isopropanol ($99,7\%$) e injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba (Thermo Separation Products, modelo P100) à vazão de $0,05\text{ cm}^3/\text{min}$ e diluído em hélio à vazão de $40\text{ cm}^3/\text{min}$. 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 (4,5m). A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 150 a 300°C, e um fator tempo de residência (W/F_{A0}) igual a 3,5 g.h/mol. A taxa específica de formação dos produtos (TEP) foi calculada a partir das equações abaixo:

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

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

$$X_A (\%) = \left(\frac{n_R}{n_{R_0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$S_P (\%) = \left(\frac{n_R}{n_{R_0}} \right) \times \left(\frac{N_{CP}}{N_{CR}} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde TER é a taxa específica de reação; X_A é a conversão do isopropanol; S_P a seletividade dos produtos; n_R é o número de mols do isopropanol consumido; n_{R_0} 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

A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial específica (S_g), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) dos suportes calcinados a 600°C e após a impregnação destes suportes, dos catalisadores resultantes calcinados a 450°C.

Tabela 1 – Área superficial total, volume de poros e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Catalisadores	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
15NbAl	173	0,32	7,0
V/15NbAl	157	0,29	7,1
KV/15NbAl	154	0,28	7,1
45NbAl	135	0,22	6,6
V/45NbAl	106	0,19	7,0
KV/45NbAl	103	0,19	7,1

A impregnação do vanádio resulta na redução da área específica e no volume de poros, o que pode estar associada a uma maior dificuldade na sua penetração nos poros dos suportes devido à formação de espécies vanadatos poliméricas superficiais de maior tamanho (Argyle et al., 2002). A presença do vanádio pode ter causado ainda um colapso no interior dos poros do catalisador, resultando num pequeno aumento no seu diâmetro médio, melhor observado para o catalisador

V/45NbAl. A adição de potássio e vanádio ao óxido suporte resulta num moderado decréscimo da área específica em comparação aos catalisadores da série V/yNbAl, enquanto que o volume e o diâmetro médio de poros permaneceram praticamente constantes.

As Figuras 1 e 2 mostram as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C e as curvas de distribuição de poros das amostras calcinadas.

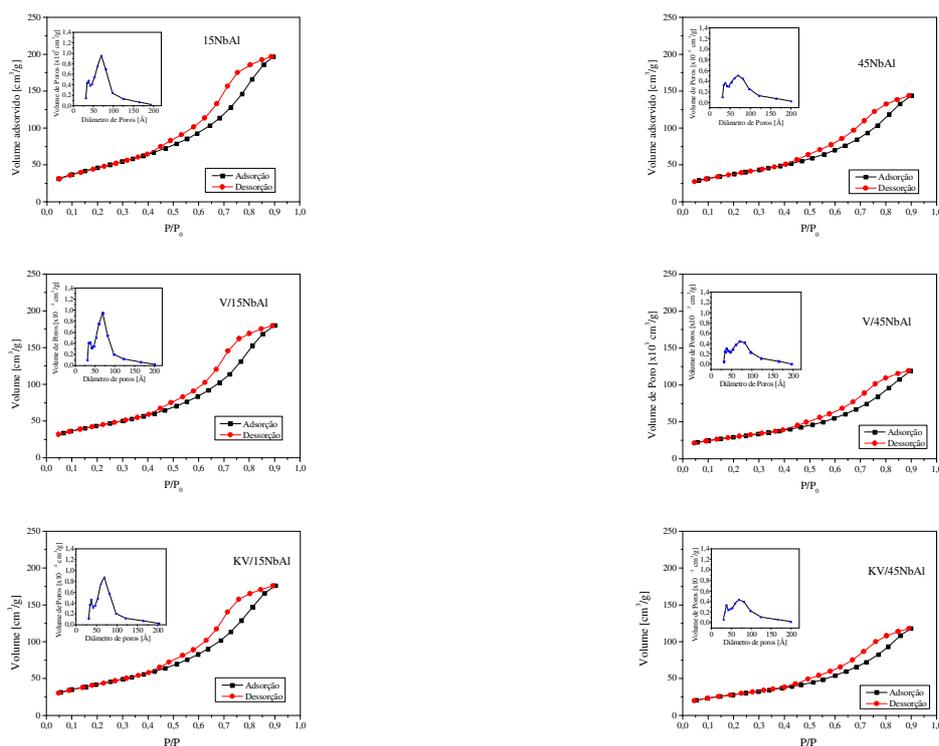


Figura 1- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e distribuição de volume de poros do suporte 15TaAl e catalisadores V/15NbAl e KV/15NbAl
Figura 2- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e distribuição de volume de poros do suporte 45TaAl e catalisadores V/45NbAl e K-V/45NbAl.

Para todas as amostras dos suportes e catalisadores observa-se a isoterma de adsorção do tipo IV. Esse tipo de isoterma ocorre em sistemas com poros mesoporosos (de 2 a 5 nm), ou macroporosos (diâmetro superior a 50 nm), em que o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Para os suportes e catalisadores observa-se histerese do tipo H3, $0,4 \leq P/P_0 \leq 0,9$, tal forma de histerese está associada à formação de poros mais largos, e indica a adsorção de nitrogênio em poros em forma de fenda, cones e/ou placas paralelas. Na distribuição de volume de poros das amostras pelo modelo BJH, os suportes e catalisadores apresentaram um comportamento bimodal, indicando a presença de duas regiões com diâmetros distintos de poros, ambas mesoporosas, sendo a primeira delas com poros na faixa de 30 a 45 Å de diâmetro e a segunda região com poros na faixa de 50 a 100 Å de diâmetro. A adição de nióbio resulta na diminuição no volume de poros para os suportes yNbAl, embora não tenha sido observada uma grande alteração no diâmetro de poros para a série. Nota-se também uma pequena diminuição no

volume de poros nas séries V/yNbAl e KV/yNbAl pela adição de vanádio do potássio e vanádio sobre os suportes.

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas de raios X (DRX) dos óxidos γ -Al₂O₃, Nb₂O₅, V₂O₅ mássico e yNbAl calcinados a 600°C, e dos catalisadores V/yNbAl e KV/yNbAl, calcinados a 450°C.

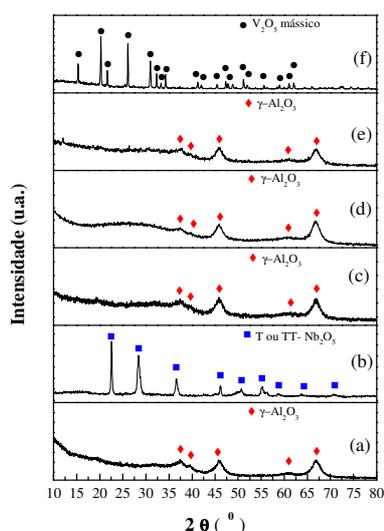


Figura 3- DRX: (a) γ -Al₂O₃, (b) Nb₂O₅, (c) 15NbAl, (d) V/15NbAl, (e) KV/15NbAl e (f) V₂O₅ mássico.

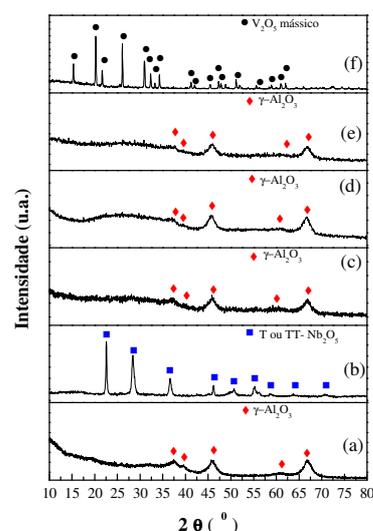


Figura 4- DRX: (a) γ -Al₂O₃, (b) Nb₂O₅, (c) 15NbAl, (d) V/45NbAl, (e) KV/45NbAl e (f) V₂O₅ mássico.

O DRX do 15NbAl, Figura 3-(c), mostra picos mais intensos em 2θ iguais a 66,8 e 45,8°, conforme ficha JCPDS n° 10-0425, apresentando um material parcialmente amorfo. Nota-se também a ausência de picos referentes à fase cristalina do Nb₂O₅, Figura 3-(b), ficha JCPDS 07-0061, que pode estar associada a uma boa dispersão das espécies de óxido de nióbio na estrutura da alumina.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores V/15NbAl e KV/15NbAl, Figuras 3-(d) e 3-(e), também apresentaram os mesmos picos referentes à fase cristalina γ -Al₂O₃ e nenhum pico referente ao V₂O₅ mássico, Figura 3-(f) (ficha JCPDS n° 09-387). 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. Através da análise do perfil de DRX do catalisador KV/15NbAl, observa-se também que a interação entre o K₂O e V₂O₅ sobre o suporte não apresentaram compostos cristalinos detectáveis à análise de raios X. Os perfis de DRX do suporte 45NbAl e dos catalisadores V/45NbAl e K-V/45NbAl, representados pelas Figuras 4-(c), 4-(d) e 4-(e), respectivamente, se mostram semelhantes em relação aos perfis dos suportes e catalisadores contendo 15% de Nb₂O₅, o que resulta também numa alta dispersão dos óxidos de nióbio, vanádio e do potássio na estrutura das amostras.

As análises de redução à temperatura programada (RTP) dos suportes e dos catalisadores são

apresentadas nas Figuras 5 e 6. O perfil de RTP do V_2O_5 mássico é mostrado nas Figuras 5-(e) e 6-(e), no qual se observa a existência de três temperaturas máximas de redução, a 655°C , a 690°C e a 823°C , que correspondem às seguintes etapas de redução das espécies de vanádio: $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$ (675°C); $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4$ (705°C); $V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ (780°C). Nas três etapas de redução, o vanádio (V^{+5}) é reduzido às espécies $V^{4,33}$, V^{+4} e V^{+3} , com o aumento da temperatura (Koranne et al., 1994).

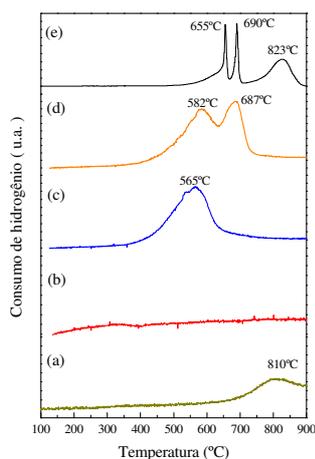


Figura 5- Perfis de RTP: (a) Nb_2O_5 (mássico), (b) $15NbAl$, (c) $V/15NbAl$, (d) $KV/15NbAl$, (e) V_2O_5 (mássico)

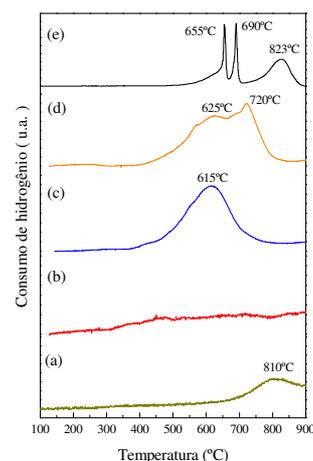


Figura 6- Perfis de RTP: (a) Nb_2O_5 (mássico), (b) $45NbAl$, (c) $V/45NbAl$, (d) $KV/45NbAl$, (e) V_2O_5 (mássico).

O perfil de redução do Nb_2O_5 , representado pelas Figuras 5-(a) e 6-(a), apresenta um único pico de redução na temperatura de 844°C , o qual corresponde à redução de Nb^{+5} para Nb^{+4} na nióbia mássica (Haber et al., 1997). O perfil de redução dos suportes $\gamma NbAl$ não apresentam picos de temperatura, o que indica uma boa dispersão do Nb_2O_5 na superfície da alumina. Os catalisadores $V/\gamma NbAl$ exibem um único pico de redução do vanádio, correspondente à redução do V_2O_5 à V_6O_{13} , que se desloca para maiores temperaturas em função do aumento do teor de Nb_2O_5 . A temperatura máxima de redução ($T_{m\acute{a}x}$) varia de 565°C , no catalisador $V/15NbAl$, para 615°C , no catalisador $V/45NbAl$. A diminuição na $T_{m\acute{a}x}$ do catalisador contendo maior teor de nióbio é atribuída a menor redutibilidade do Nb_2O_5 e a forte interação metal-suporte gerada nos catalisadores suportados em óxido de nióbio (Chary et al., 2004). Tal fato está associado à maior dificuldade no consumo de H_2 pelas espécies de vanádio devido à presença do potássio em sua superfície (Cortez et al., 2003). O surgimento de um segundo pico de redução no catalisador pode estar atribuído a uma diminuição na força de interação entre as espécies de vanádio na superfície do suporte Nb_2O_5 , causada pela presença do potássio na estrutura do catalisador. O perfil de redução dos catalisadores $KV/\gamma NbAl$ apresentou dois picos de temperatura correspondentes à redução do V_2O_5 à V_6O_{13} e à redução do V_6O_{13} à V_2O_4 . A interação entre o potássio e o vanádio diminui a redutibilidade dos catalisadores, visto que houve o deslocamento do pico referente à primeira etapa de redução das espécies de vanádio para maiores temperaturas.

A Tabela 2 mostra as temperaturas necessárias para o alcance de 10% de conversão do isopropanol pelos suportes e catalisadores e suas respectivas velocidades de formação de propeno (P), Acetona (A) e éter diisopropílico (E).

Tabela 2 – Taxa específica de formação dos produtos (TEP) para 10% de conversão do isopropanol

Amostras	T _{Reação} (°C)	TEP ($\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)		
		P	A	E
15NbAl	220	7,6	0	2,4
45NbAl	220	7,8	0	1,6
V/15TaAl	243	8,7	0,1	1,2
V/45NbAl	249	8,7	0,1	0,8
KV/15TaAl	230	8,1	0,15	0,8
KV/45NbAl	227	8,8	0,1	1,3

Os principais produtos formados na reação de decomposição do isopropanol foram o propeno, éter diisopropílico e a acetona. Os sítios redox e básicos superficiais produzem acetona e os sítios ácidos superficiais produzem preferencialmente propileno e as vezes éter diisopropílico via um mecanismo bimolecular de espécies isopropóxidos sobre sítios ácidos (Díez et al., 2003). Dentre todas as amostras, os suportes γNbAl foram os mais ativos na reação, visto que apresentaram as menores temperaturas para 10% de conversão do isopropanol e formaram como produtos o propeno e o éter diisopropílico, tais fatos indicam um caráter fortemente ácido dos suportes. A presença de vanádio e de potássio nos catalisadores resultou na formação de acetona como outro produto da reação, o que está associada à presença de sítios básicos ou redox nas estruturas destes catalisadores, embora tais amostras apresentem um caráter predominantemente ácido devido à maior produção de propeno e éter diisopropílico.

4. CONCLUSÕES

A metodologia de síntese empregada gerou suportes e catalisadores com perfis de DRX semelhantes, nos quais se observou apenas picos referentes à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que indica uma elevada dispersão das espécies superficiais de nióbio, de vanádio e de potássio nas amostras sintetizadas.

Nos resultados de RTP a presença do potássio alterou o perfil de redução em relação aos catalisadores não dopados com o metal alcalino.

Na reação de decomposição do isopropanol, verificou-se que a adição de potássio e de vanádio aos suportes promoveu o surgimento de sítios básicos ou redox superficiais em suas estruturas, devido à formação de acetona nos catalisadores, o que não foi observado em relação aos suportes, que apresentaram somente produtos sobre sítios ácidos.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e a CAPES pela bolsa concedida a M. A. de Oliveira.

6. REFERÊNCIAS

- ARGYLE, M. D.; CHEN, K.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina supported vanadia. *Journal of catalysis*, v. 208, p. 139-149, 2002.
- CHARY, K. V. R.; KISHAN, G.; KUMAR, C. P.; SAGAR, G. V.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Studies on catalytic functionality of V_2O_5/Nb_2O_5 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 216, n. 1, p. 139-146, 2004.
- CHARY, K. V. R.; KISHAN, G.; KUMAR, C. P.; SAGAR, G. V.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Studies on catalytic functionality of V_2O_5/Nb_2O_5 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 216, n. 1, p. 139-146, 2004.
- CHERIAN, M.; RAO, M. S.; DEO, G. Niobium oxide as support material for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4, p. 397-409, 2003.
- CORTEZ, G.G.; FIERRO, J.L.G.; BAÑARES, M.A., Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today*, v. 78, p. 219-228, 2003.
- DÍEZ, K.; APESTEGUÍA, C.R.; DI COSINO, J.I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions. *J. Catal.*, v. 215, p. 220-223, 2003.
- HABER, J.; WITKO, M.; TOKARZ, R. Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 157, n. 1-2, p. 3-22, 1997.
- KORANNE, M. M.; GOODWIN, J. G.; MARCELIN Jr., G.; Characterizations of Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts Using Temperature Programmed Reduction. *Journal of Catalysis*, Pennsylvania; v. 148, p. 369-377, 1994.
- 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.
- PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2002 (CD-ROM).
- ZHAO, Z.; LIU, J.; DUAN, A. J.; XU, C. M.; KOBAYASHI, T.; WACHS, I. E. Effects of alkali metal cations on the structures, physico-chemical properties and catalytic behaviors of silica-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of ethane and the complete oxidation of diesel soot. *Topics in Catalysis*, v. 38, n. 4, p. 309-325, 2006.