

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE VANÁDIO E POTÁSSIO SOBRE ALUMINA DE TRANSIÇÃO

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 – Aluminas de transição têm grande importância no campo da catálise heterogênea e são muito utilizadas como suportes de catalisadores devido a suas propriedades texturais e características intrínsecas ácido-base. O objetivo deste estudo foi avaliar a atividade catalítica do vanádio e do potássio suportado em aluminas preparadas a partir da síntese de hidróxidos de alumínio. A impregnação do vanádio e do potássio foi realizada em um roto-evaporador. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de volumetria de N₂, redução à temperatura programada (RTP), difratometria de raios X (DRX) e pela reação de decomposição do isopropanol para avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas. Através da técnica de BET concluiu-se que a presença de vanádio modificou as propriedades texturais do catalisador, devido à variação de volume de poros e da área específica. Pela reação de decomposição do isopropanol notou-se que a adição de vanádio no suporte promoveu a formação de propileno devido à presença de sítios ácidos e a adição de potássio diminuiu a atividade catalítica.

1. INTRODUÇÃO

A boehmita é um dos mais importantes precursores de suportes de catalisadores industriais. Este material, quando calcinado, se transforma em γ -alumina, cuja importância como suporte catalítico está relacionada ao fato desta ser um material poroso, uma vez que a estrutura interna de materiais porosos apresenta grande importância no desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos (Satterfield, 1970; Thomas e Thomas, 1996). O uso da γ -alumina como suporte de catalisadores tem sido extensivamente investigado em diversos processos industriais, principalmente os petroquímicos, como: isomerização, hidrogenação, desidrogenação e reforma (Juan-Juan *et al.*, 2006).

Óxidos metálicos do grupo V suportados em γ -alumina têm uma grande variedade de aplicações catalíticas e têm sido extensivamente investigados nos últimos anos (Cortez *et al.*, 2003). As vantagens dos óxidos metálicos suportados são: uma melhor estabilidade térmica das estruturas do óxido do metal e uma área superficial maior (Scholz *et al.*, 2013).

Metais alcalinos, como o potássio, são usualmente mencionados como promotores de catalisadores industriais para processos de oxidação seletiva, uma vez que estes permitem maior seletividade para as reações de oxidação parcial (Deo e Wachs, 1994; Kiwi-Minsker *et al.*, 2001). A adição de potássio ao suporte de alumina impregnado com vanádio diminui a atividade, porém

aumenta significativamente a seletividade à propeno (Ermini *et al.*, 2000).

Este estudo tem como objetivos principais sintetizar um hidróxido de alumínio e calciná-lo a diferentes temperaturas para ser utilizado como suporte; preparar catalisadores suportados de vanádio e potássio; caracterizar os suportes e catalisadores através das técnicas de volumetria de N₂, DRX e RTP 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 o precursor através do método de precipitação com o uso de uma solução de cloreto de alumínio, pH de 0,5, e uma solução de hidróxido de sódio, pH de 12,9. Adicionou-se a solução de hidróxido de sódio em um reator batelada sob agitação mecânica de 600 rpm e aquecido a 65 °C (temperatura mantida com auxílio de um banho termostatzado). Já a solução de cloreto de alumínio foi adicionada em um período total de 1 h. Deixou-se a solução envelhecer e, em seguida, iniciou-se o procedimento de lavagem, obtendo-se um pH final de 9,3. Deixou-se a amostra por uma noite na estufa a 50 °C e, então, peneirou-se a massa seca. Esse material foi calcinado à taxa de 1 °C/min até 130 °C num patamar de 1 h e depois à taxa de 1 °C/min até as temperaturas finais de 450 e 500 °C em um patamar de 5 h, obtendo-se o suporte identificado por Al₂O₃-x, onde x representa a temperatura de calcinação. Em seguida, preparou-se duas séries de catalisadores. A primeira série foi preparada impregnando-se os suportes com meia monocamada de átomos de vanádio/nm² de alumina. Na preparação desses catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de NH₄VO₃ aquecida a 70 °C. A mistura da solução aquosa contendo o sal de vanádio e o suporte na forma de pó foi realizada em um roto-evaporador a vácuo. Após a etapa de impregnação, o pó residual foi seco a 110 °C por 24 h em estufa e depois calcinado, em mufla, à taxa de 3 °C/min até as temperaturas de 450 e 500 °C em um patamar de 5h, obtendo-se assim os catalisadores identificados por V/Al-x. Para se obter a segunda série de catalisadores, o suporte foi co-impregnado com uma quantidade total de 1,0 átomo por nm² de alumina. Para isso, utilizou-se soluções aquosas de KOH e NH₄VO₃ e, pelo mesmo método descrito acima, obteve-se os catalisadores identificados por VK/Al-x. Apenas os catalisadores foram caracterizados pela técnica de redução a temperatura programada (RTP). Em contrapartida, ambos foram caracterizados pelas técnicas de volumetria de N₂, difratometria de raios X (DRX) e pela reação de decomposição do isopropanol para investigar o caráter ácido e/ou básico dos catalisadores.

2.2 Caracterização físico-química

As medidas de áreas específicas, 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, utilizando-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob vácuo e com aquecimento de 200 °C, por 2 h.

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas empregando-se o método do pó, através do equipamento da marca Panalytical, modelo Enpyrean. Utilizou-se uma radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), com uma potência de 30 kV, uma corrente de 20 mA, uma velocidade angular do goniômetro de 0,02 °/s, utilizou-se 2θ variando de 10 a 90 °. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa graph analyzer criado pelo INPE de Cachoeira Paulista.

As análises de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores suportados foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica. As amostras (0,1 g) foram secas *in situ* a 200 °C por 2 h sob fluxo de hélio. Em seguida, os sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e reduzidos até 850 °C (10 °C/min) com uma mistura de 5% H_2/N_2 (30 mL/min).

As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. Para a análise, utilizou-se 100 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de vidro borosilicato com fluxo contínuo do reagente. O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%) o qual foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com o auxílio de uma bomba (Thermo Separation Products, modelo P100) à vazão de $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e diluído em hélio à vazão de $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. 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 reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 120 a 300 °C, e um tempo de residência (W/F_{A0}) igual a 6,3 g.h/mol. A taxa específica de formação dos produtos (TEP) foi calculada a partir das equações abaixo:

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

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

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

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

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

As áreas específicas (S_{BET}) e o volume total de poros (V_p) dos suportes e catalisadores são apresentados na Tabela 1. Comparando-se o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x}$ com os catalisadores V/Al-x e VK/Al-x observou-se que a impregnação da alumina com vanádio, nas duas temperaturas de calcinação, promoveu uma diminuição no valor da área específica. Na impregnação de vanádio e potássio sobre o suporte pelo método da co-impregnação, observou-se também uma diminuição da área específica. Entretanto, ao se fazer uma comparação entre os catalisadores V/Al-x e VK/Al-x, calcinados na mesma temperatura, notou-se que a co-impregnação com vanádio e potássio gerou um aumento na área específica. Em contrapartida, comparando-se os suportes e os catalisadores calcinados a 450°C com os calcinados a 500°C, observou-se que o aumento na temperatura de calcinação causou uma diminuição na área específica. Por outro lado, observou-se uma pequena variação no volume de poros nos catalisadores V/Al-x e VK/Al-x quando comparados ao suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x}$.

Tabela 1 - Valores de área específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p) dos catalisadores e suportes

Catalisadores	V_2O_5 (% p/p)	K_2O (% p/p)	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-450 }^\circ\text{C}$	-	-	340	0,32
V/Al-450 $^\circ\text{C}$	4,9	-	303	0,34
VK/Al-450 $^\circ\text{C}$	4,9	2,5	330	0,33
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-500 }^\circ\text{C}$	-	-	312	0,34
V/Al-500 $^\circ\text{C}$	4,5	-	240	0,36
VK/Al-500 $^\circ\text{C}$	4,5	2,3	263	0,33

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. Esses diferentes ramos caracterizam a histerese entre os processos de adsorção e dessorção. O fenômeno da histerese é mais pronunciado quanto maior for a dispersão do tamanho dos poros (Teixeira *et al.*, 2001).

A Figura 2 mostra a distribuição do diâmetro de poros e do volume de poros. Tanto os catalisadores quanto os suportes apresentaram um comportamento monomodal, com distribuição de poros na faixa de 30 a 70 Å para microporos ($< 2\text{ nm}$) e acima de 70 Å para mesoporos (2-50 nm). Isto justifica suas altas áreas superficiais. O aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores e suportes promoveu um pequeno aumento no volume de seus poros, permanecendo constante nos catalisadores com potássio. O aumento inicial no volume de poros a baixas pressões relativas é devido a presença de microporos nos catalisadores.

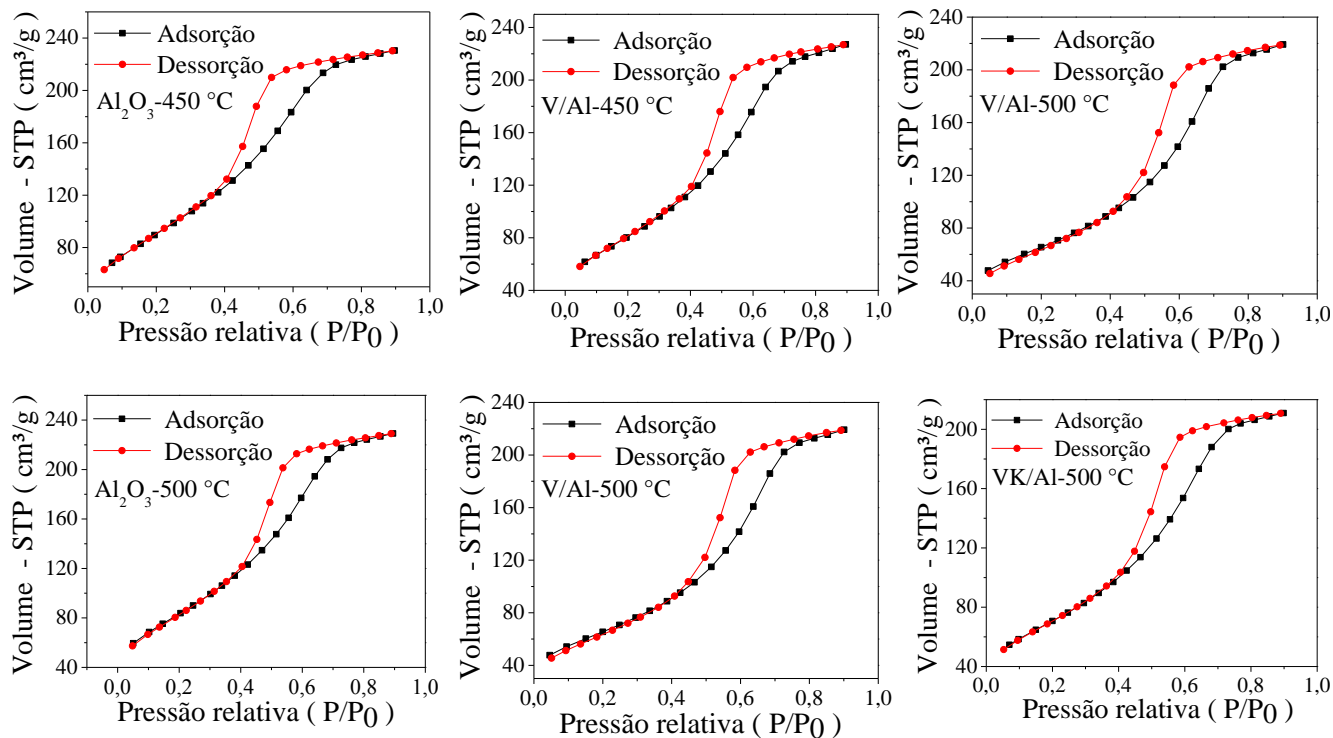


Figura 1- Isothermas de adsorção-dessorção dos suportes Al_2O_3 -x

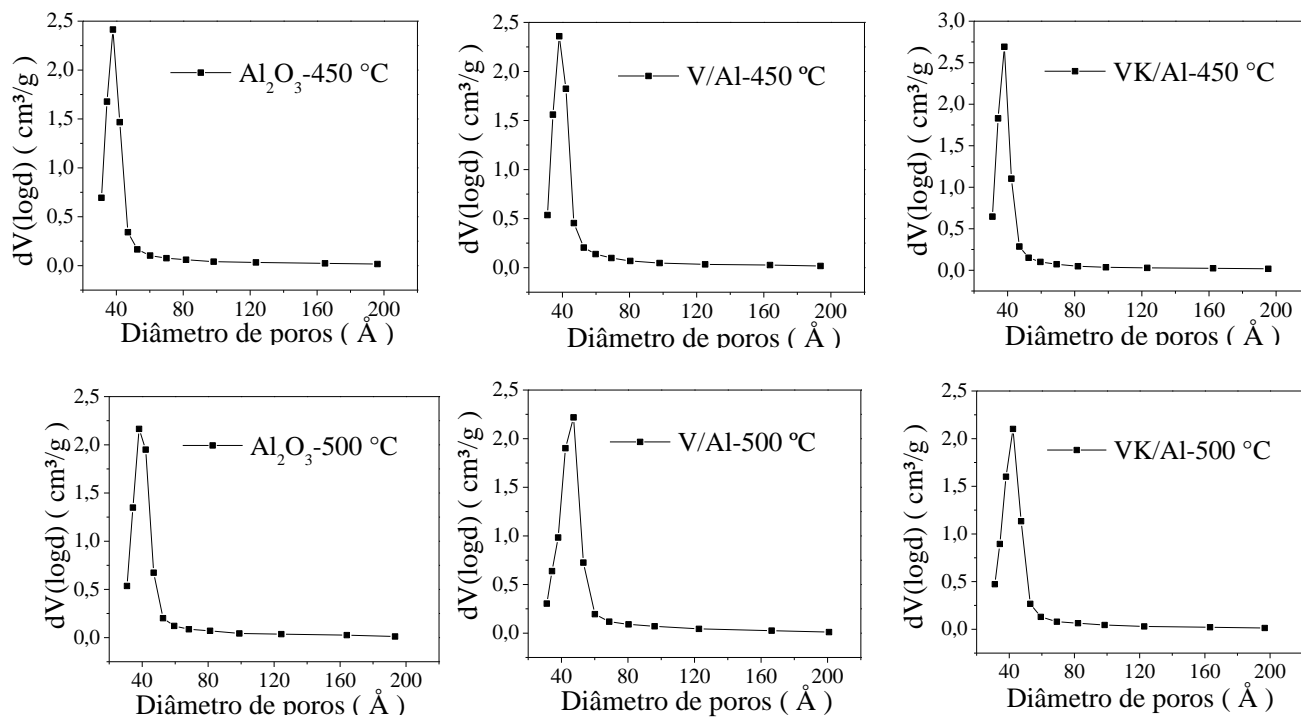


Figura 2 - Volume de poros versus diâmetro de poros para os suportes e catalisadores.

Os perfis de difração de raios X (DRX) dos suportes e catalisadores são apresentados na Figura 3. O precursor seco, preparado a partir do método da precipitação, apresentou as fases boehmita, com estrutura ortorrômbica, e baierita, com estrutura monoclinica. Assim, como já era esperado, o DRX das amostras calcinadas a 450 e 500 °C comprovou a existência das aluminas de transição γ -Al₂O₃ e η -Al₂O₃, respectivamente. A impregnação com vanádio e a co-impregnação com vanádio e potássio não provocou mudanças significativas no DRX. A ausência de picos referente ao vanádio e ao potássio nas amostras impregnadas indica que seus óxidos podem estar presentes em um estado amorfo, ou altamente dispersos sobre o suporte.

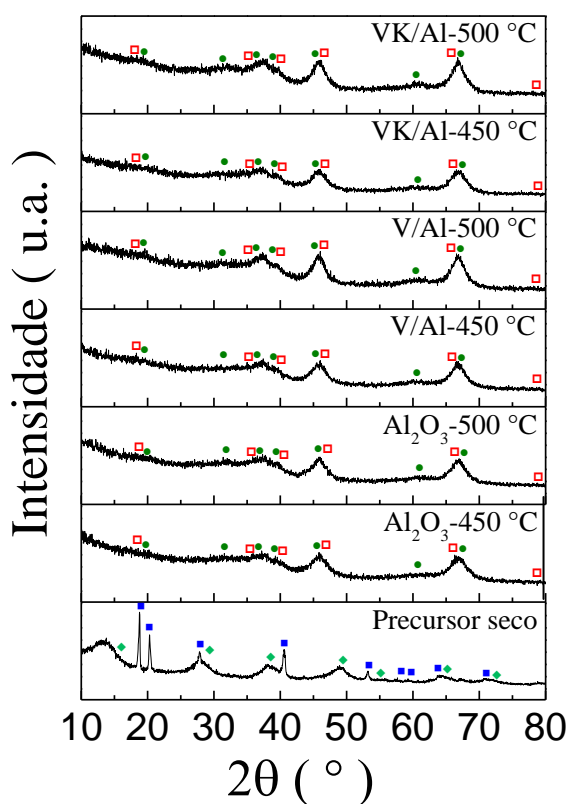


Figura 3 - DRX do precursor e das amostras calcinadas. Picos referentes às fases (●) γ -Al₂O₃, (□) η -Al₂O₃, (◆) boehmita e (■) baierita.

As análises de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores são apresentadas na Figura 4. O óxido de vanádio apresenta três temperaturas máximas de redução a 655, 690 e 823 °C, que corresponde a seguinte etapa de redução das espécies de vanádio, descrito por Korane *et al.* (1994):

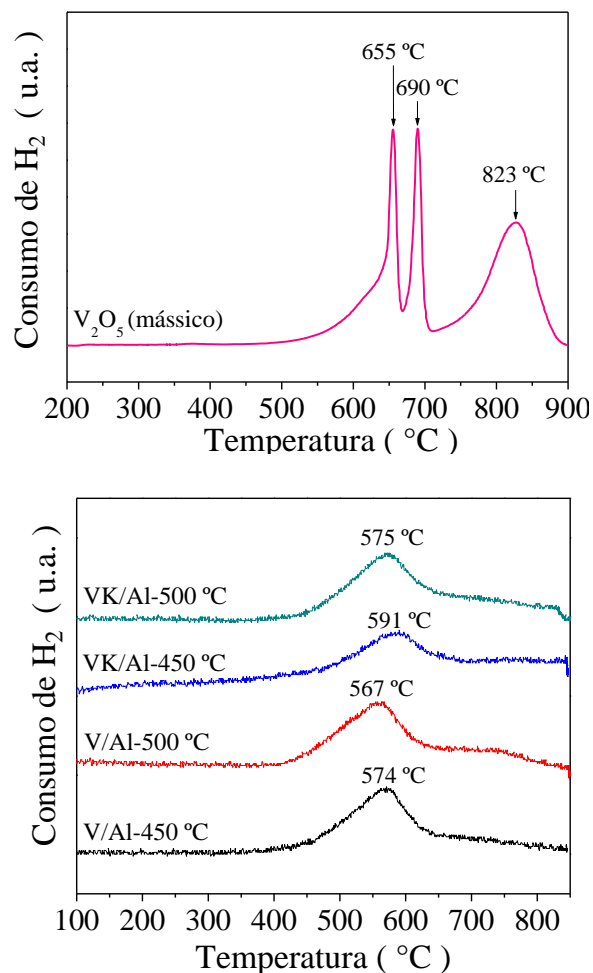
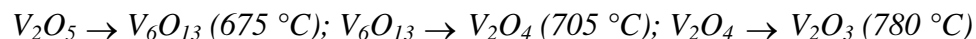


Figura 4 - RTP dos catalisadores.

Os catalisadores V/Al-x e VK/Al-x apresentaram um único pico de redução do vanádio, correspondente à redução de V_2O_5 a V_6O_{13} . Comparando-se os catalisadores V/Al-x com os catalisadores VK/Al-x, notou-se que a co-impregnação com potássio causou um aumento na temperatura de redução do vanádio desde 574 a 591 °C, nos catalisadores calcinados a 450 °C e um aumento de 567 à 575 °C, nos catalisadores calcinados a 500 °C. Em contrapartida, comparando-se entre si os catalisadores impregnados apenas com vanádio, notou-se que o aumento na temperatura de calcinação gerou uma redução na temperatura de redução do vanádio de 574 para 567 °C. O mesmo ocorreu quando comparou-se entre si os catalisadores co-impregnados com vanádio e potássio, houve uma diminuição de 591 para 575 °C. A diminuição da temperatura de redução do vanádio pode estar relacionada a uma quantidade menor de espécies VO_x no suporte.

Os resultados da atividade catalítica, obtidos na reação de decomposição do isopropanol, na temperatura de 250 °C são mostrados na Tabela 2. A impregnação do suporte com vanádio aumentou a taxa de reação e a produção de propeno. Em contrapartida, houve uma diminuição na produção de éter. Já na co-impregnação com vanádio e potássio observou-se uma diminuição na taxa de reação e na produção de propeno, e a produção de éter foi praticamente desprezível. Este resultado se deve à acidez do suporte ter sido inibida pela presença do metal alcalino devido a um bloqueio sobre os sítios ácidos e, conseqüentemente, na distribuição da força ácida da alumina pela presença do mesmo.

Tabela 2 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores a 250 °C.

Catalisadores	TER ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) / 250 °C	
		Propeno	Éter diisopropílico
Al_2O_3 -450 °C	13,08	11,5	1,35
Al_2O_3 -500 °C	12,08	10,64	1,27
V/Al-450 °C	17,41	16,53	0,71
V/Al-500 °C	23,76	23,02	0,61
VK/Al-450 °C	0,88	0,68	0,07
VK/Al-500 °C	0,74	0,55	0,12

4. CONCLUSÕES

As propriedades texturais do suporte Al_2O_3 -x foram modificadas pela adição de vanádio e potássio, efeito esse atribuído ao bloqueio dos microporos por essas espécies. Assim, os catalisadores estudados apresentaram características diferentes de área específica e de volume de poros em cada temperatura e tipo de impregnação. A síntese do precursor revelou, no DRX, um material composto por boehmita e baierita. Os catalisadores calcinados às temperaturas de 450 e 500 °C impregnados com vanádio e co-impregnados com vanádio e potássio apresentaram em seu DRX apenas as aluminas de transição γ - Al_2O_3 e η - Al_2O_3 . Nos resultados do RTP, os catalisadores apresentaram um único pico de redução do vanádio que corresponde à redução de V_2O_5 a V_6O_{13} . 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 a adição de vanádio ao

suporte aumentou a atividade catalítica e a adição de potássio promoveu uma diminuição da taxa de reação.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

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. *Catal. Today*, v. 78, p. 219-228, 2003.

DEO, G.; WACHS, I.E., Effect of Additives on the Structure and Reactivity of the Surface Vanadium Oxide Phase in V_2O_5/TiO_2 Catalysts. *J. Catal.*, v.146, p. 335-345, 1994.

ERMINI, V.; FINOCCHIO E.; SECHI S.; BUSCA, G.; ROSSINI S., Propane oxydehydrogenation over alumina-supported vanadia doped with manganese and potassium. *Appl. Catal.*, v. 198, p. 67-79, 2000.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J., Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al_2O_3 catalysts for the dry reforming of methane. *Appl. Catal.*, v. 301, p. 9-15, 2006.

KORANNE, M.M.; GOODWIN, J. G.; MARCELIN, G. Characterization of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction. *J. Catal.*, v. 148, p. 369-377, 1994.

KIWI-MINSKER, L.; BULUSHEV, D.A.; RAINONE, F.; RENKEN, A., Implication of the acid-base properties of V/Ti-oxide catalyst in toluene partial oxidation. *J. Mol. Catal.*, v. 184, p. 223-235, 2001.

SATTERFIELD, C.N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Cambridge, MA: M.I.T. Press, 1970.

SCHOLZ, J.; WALTER, A.; RESSLER, T., Influence of MgO-modified SBA-15 on the structure and catalytic activity of supported vanadium oxide catalysts. *J. Catal.*, v.309, p. 105-114, 2013.

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.

THOMAS, J.M.; THOMAS, W.J., *Principles Practice of Heterogeneous Catalysis*. Winheim: VCH, 1996.