

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES V/Cr SUPORTADO EM Nb/Al E AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

M. C. de ALMEIDA MONTEIRO¹, J. A. J. RODRIGUES², G. G. CORTEZ¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise I – EEL-USP, Lorena-SP,

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LCP

E-mail para contato: maria@alunos.eel.usp.br

RESUMO - Aluminas de transição são materiais importantes em inúmeras reações catalíticas, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para metais. A reação de decomposição do isopropanol permitiu observar que a adição de vanádio e cromo no suporte alumina-nióbio modificou a atividade catalítica devido à diminuição de sítios ácidos sobre o suporte.

1. INTRODUÇÃO

A fase de transição da alumina mais utilizada em catálise é a γ - Al_2O_3 , devido principalmente a sua elevada área superficial se comparada às outras fases de aluminas (Baumann *et al.*, 2005).

Óxidos de nióbio são considerados catalisadores seletivos para a desidrogenação oxidativa (ODH) do propano, porém a promoção de óxido de nióbio com vanádio promove um aumento da atividade catalítica, sem comprometer a seletividade do propano à olefina (Ross *et al.*, 1993). O desempenho catalítico de catalisadores de Cr_2O_3 suportados foi discutido no trabalho de Al-Zahrani *et al.* (2001), mostrando que o efeito promotor do cromo sobre o desempenho do catalisador poderia estar relacionado à resistência da ligação entre o oxigênio e a estrutura do suporte do catalisador.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas de catalisadores V/Cr suportados sobre Nb/Al na reação decomposição do isopropanol.

2. METODOLOGIA

Sintetizou-se uma pseudoboehmita pelo preparo de uma solução aquosa de aluminato de sódio e solução de sulfato de alumínio. Adicionou-se o agente precipitante NaAlO_2 à solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, com temperatura em 60°C. Em seguida realizou-se a lavagem do precursor, a amostra foi seca em estufa a 50°C e calcinada até 500°C. A alumina foi impregnada com solução aquosa de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ aquecida a 70°C, de modo que a porcentagem de óxido de nióbio (Nb_2O_5) na alumina (Al_2O_3) fosse 5% (p/p). Adicionou-se a alumina ao balão do rotoevaporador e o solvente foi evaporado sob vácuo. O pó residual foi seco a 110°C em estufa, e calcinado a 600°C em mufla, obtendo-se assim o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e a impregnação foi realizada pelo mesmo método descrito acima. O pó

residual foi seco a 110°C em estufa, e depois calcinado a 450°C, obtendo-se assim o catalisador identificado por 4Cr/NbAl. Utilizando-se soluções aquosas de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 , através do método de co-impregnação, obteve-se os catalisadores identificados por VCr/NbAl. No catalisador impregnado apenas com cromo, utilizou-se 4 átomos de cromo por nm^2 de suporte. No catalisador co-impregnado a quantidade total de cromo e vanádio foi de 8 átomo por nm^2 de alumina, um com 4 átomos de cromo e 4 átomos de vanádio, e outro com 6 átomos de vanádio e 2 átomos de cromo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A área superficial (S_{BET}), o volume de poros (V_p) e o diâmetro médio de poros (D_p) das amostras calcinadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de área específica, volume de poros e diâmetro de poros do suporte e catalisadores.

Suporte/ catalisadores	Nb_2O_5 (% p/p)	V_2O_5 (% p/p)	Cr_2O_3 (% p/p)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (Å)
Al_2O_3	0	0	0	366	1,68	160
Nb/Al	5	0	0	300	0,59	99
4Cr/NbAl	5	0	23,2	277	0,40	47
4V/4Cr/NbAl	5	26,6	23,2	236	0,43	38
6V/2Cr/NbAl	5	35,1	13,2	230	0,45	82

Os resultados mostraram que a área específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros da alumina diminuíram com a impregnação do nióbio. A adição de cromo e a co-impregnação com vanádio e cromo sobre o suporte Nb/Al provocaram uma diminuição desses três parâmetros, porém a diminuição da área específica foi maior nos dois catalisadores com cromo e vanádio, se comparado ao catalisador apenas com cromo, enquanto o diâmetro de poros diminuiu mais com a adição de quantidades iguais de vanádio e cromo sobre o suporte.

As Figuras 1 e 2 apresentam as isotermas adsorção-dessorção de N_2 e distribuição de volume de poros, respectivamente, da γ -alumina, do suporte e dos catalisadores. Pela Figura 1, percebe-se que tanto a γ -alumina como o suporte e os catalisadores se enquadram na isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (Donohue e Aranovich, 1999). A Figura 2 permite observar que a γ -alumina apresenta um comportamento monomodal, com distribuição de poros na faixa de 10 a 60 Å (microporos). O suporte Nb/Al apresenta maior quantidade de poros na faixa de 60 a 160 Å, indicando que o nióbio adicionado se depositou nos poros de menor diâmetro. O catalisador 4Cr/NbAl apresenta em sua maioria poros de 20 a 60 Å e de 80 a 160 Å, que pode ser observada pela diminuição do diâmetro de poros, em relação ao suporte, constatada pela análise utilizando o método BET. A co-impregnação de vanádio e cromo ao suporte provocou uma diminuição do número de poros com 20 a 60 Å e aumentou o número de poros com diâmetro entre 80 e 160 Å, mostrando que o vanádio adicionado se depositou nos poros de menor diâmetro.

Figura 1 - Isotermas de N_2 da γ -alumina, do suporte e dos catalisadores.

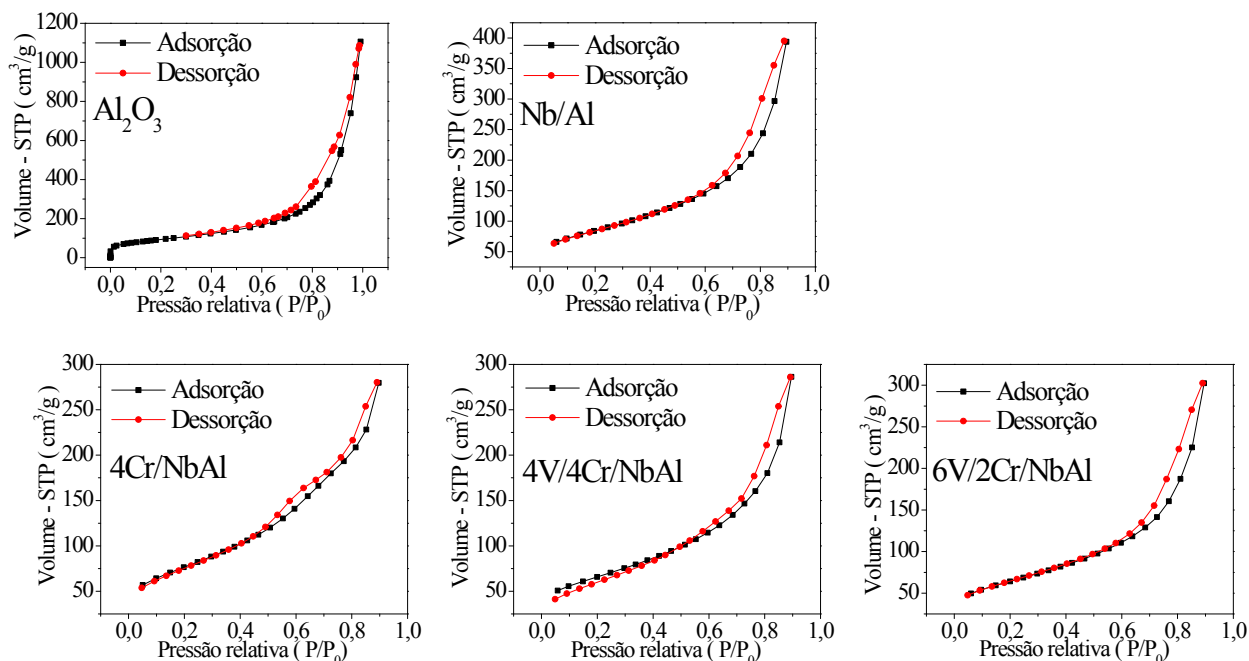
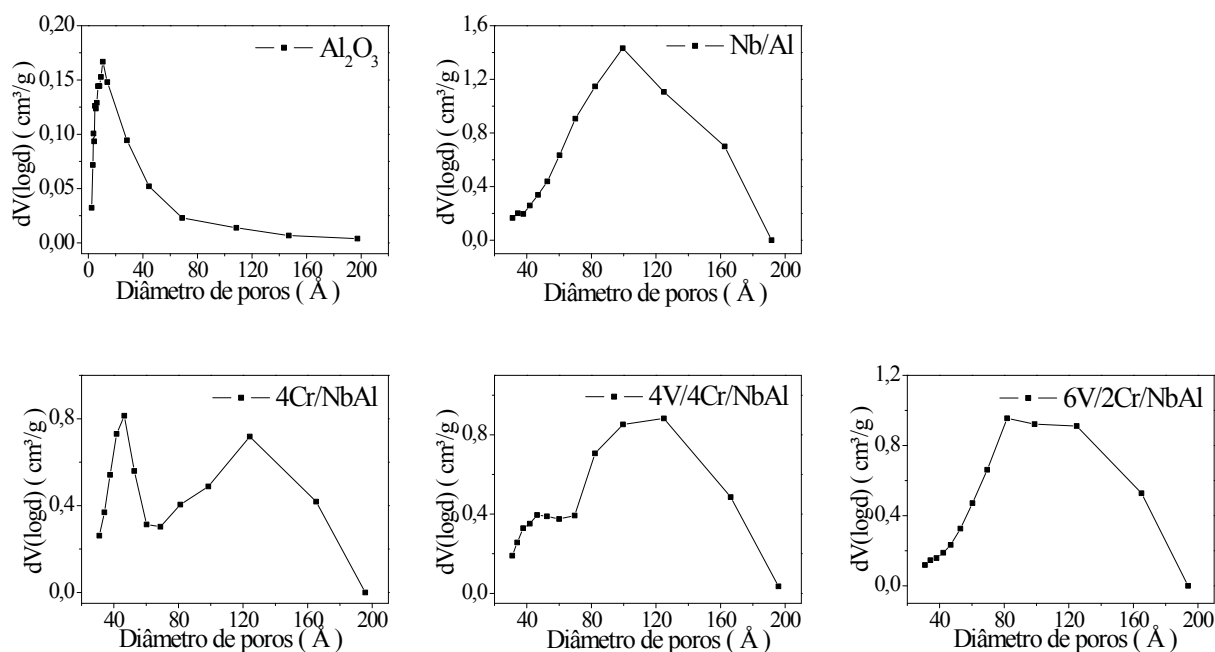
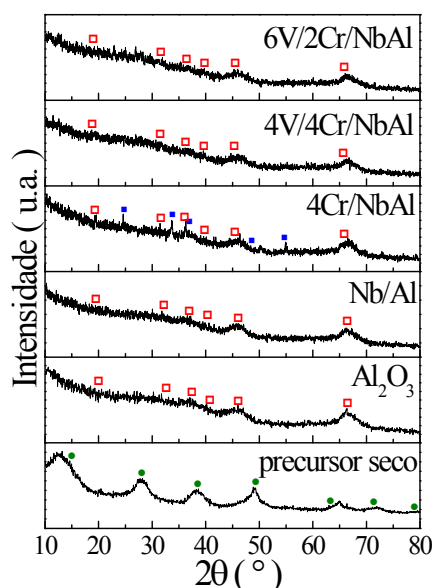


Figura 2 - Distribuição de volume de poros por diâmetro da γ -alumina, do suporte e dos catalisadores.



A Figura 3 representa o difratograma de raios X do precursor, da γ -alumina, do suporte e dos catalisadores.

Figura 3 - Difratograma de raios X do precursor, da γ -alumina e do suporte e catalisadores.
Picos referentes às fases (●) boehmita, (□) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (■) Cr_2O_3 .



Os resultados de DRX mostraram que o precursor é constituído por boehmita, e, portanto, o suporte e os catalisadores são constituídos por γ -alumina. A adição de cromo ao suporte ocasionou o aparecimento de picos mais intensos em 2θ iguais a $33,56^\circ$ e $36,19^\circ$ e um terceiro pico em 2θ igual a $54,65^\circ$ (Ma *et al.*, 2011), referentes ao Cr_2O_3 , e a co-impregnação com vanádio e cromo não modificou o difratograma de raios X do suporte, porque os seus óxidos podem estar presentes em um estado amorfo ou encontram-se altamente dispersos sobre o suporte.

Os perfis de redução do V_2O_5 e Cr_2O_3 mássicos e do suporte e catalisadores são mostrados na Figura 4. O óxido de vanádio mássico 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):



O perfil de RTP do Cr_2O_3 mássico indica um pico de redução a 421°C . De acordo com Ma *et al.* (2011), os perfis de redução apresentam um pico entre 250 e 450°C , que é atribuído à redução das espécies Cr^{6+} à estrutura Cr_2O_3 (Cr^{3+}). Pela Figura 4, percebe-se que a redução a temperatura programada da amostra 4Cr/NbAl mostrou um pico de redução a 373°C devido a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} . Houve o aparecimento de um pico de redução do vanádio à 529°C e 583°C , respectivamente, nas amostras 4V/4Cr/NbAl e 6V/2Cr/NbAl, correspondente à redução de V^{5+} a V^{4+} , mostrando que o pico de redução pode se devido à interação do vanádio com o suporte. A análise da amostra 4V/4Cr/NbAl mostrou um pico de redução do cromo a 374°C , enquanto a amostra 6V/2Cr/NbAl não apresentou pico correspondente a esse óxido, indicando que o óxido de cromo estava bem distribuído na amostra. Não houve pico de redução de nióbio em nenhuma das amostras devido à baixa concentração de Nb_2O_5 na alumina.

Figura 4 - Perfis de RTP do V_2O_5 e Cr_2O_3 mássicos e do suporte e catalisadores.

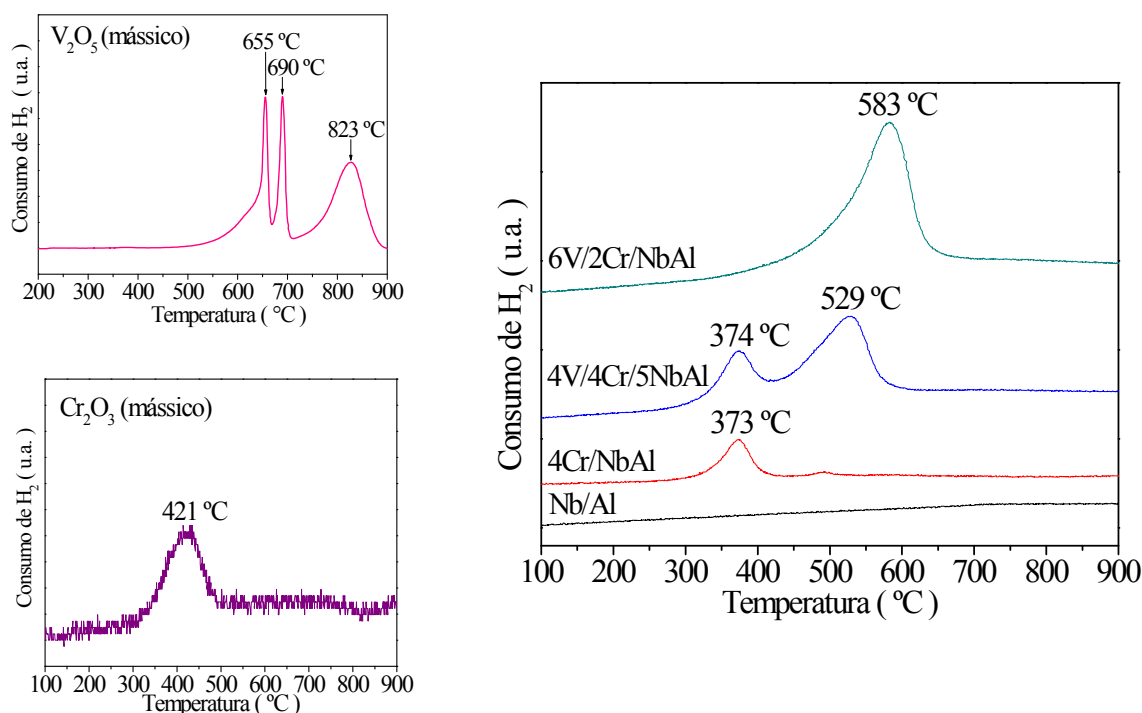


Tabela 2 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores a 270 $^{\circ}C$.

Suporte/catalisadores	TER ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) / 270 $^{\circ}C$	
		Propeno	Éter diisopropílico
Al_2O_3	12,8	13,2	0,4
Nb/Al	24,1	24,1	0,1
4Cr/NbAl	6,7	6,0	0,4
4V/4Cr/NbAl	12,0	12,0	0,0
6V/2Cr/NbAl	19,7	20,5	0,5

Os resultados da atividade catalítica obtidos na reação de decomposição do isopropanol, na temperatura de 270 $^{\circ}$ para uma conversão de 15 % de isopropanol, são mostrados na Tabela 2. A impregnação da γ -alumina com nióbio aumentou a taxa de reação e a produção de propeno, porém diminuiu a produção de éter diisopropílico. A impregnação de cromo sobre o suporte diminuiu taxa de reação e a formação de propeno, no entanto aumentou a produção de éter diisopropílico, e a co-impregnação de vanádio e cromo aumentou a taxa de reação e a formação de propeno. O aumento da taxa de reação foi maior para uma maior quantidade de vanádio adicionada. A produção de éter foi nula na impregnação com quantidades iguais de vanádio e cromo, e aumentou levemente para o catalisador com maior concentração de vanádio. A diminuição da atividade catalítica após a impregnação com cromo e a co-impregnação com vanádio e cromo se deve à diminuição da acidez do suporte na presença dos metais, havendo um bloqueio sobre os sítios ácidos.

4. CONCLUSÕES

As propriedades texturais da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram modificadas pela adição de nióbio, vanádio e cromo, devido ao bloqueio dos micro e mesoporos. Uma vez que o precursor apresentou a fase boehmita, o DRX das amostras calcinadas comprovou a existência da alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Apenas o catalisador impregnado somente com cromo apresentou picos referentes a esse óxido. Nos resultados de RTP, os catalisadores apresentaram picos referentes a seus óxidos, exceto o catalisador 6V/2Cr/NbAl, que apresentou apenas um pico referente à redução do vanádio. 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 apenas de cromo promoveu maior diminuição da atividade catalítica do que a co-impregnação com os dois metais.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e à FAPESP (2014/13765-8).

6. REFERÊNCIAS

- AL-ZAHRANI, S. M.; ELBASHIR, N. O.; ALBASAEED, A. E.; ABDULWAHED, M., Catalytic performance of chromium oxide supported on Al_2O_3 in oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 781-784, 2001.
- BAUMANN, T. F.; CHINN, S. C.; SAWVEL, A. M.; MAXWELL, R. S.; SATCHEL, J. H., Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chem. Mat.*, v. 17, p. 395-401, 2005.
- DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L., A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. *Fluid Phase Equilib.*, v. 158-160, p. 557-563, 1999.
- 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.
- ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. H.; SESHAN, K., The use of niobia in oxidation catalysis. *Catal. Today*, v. 16, p. 503-511, 1993.
- MA, R; HU, P.; JIN, L.; WANG, Y.; LU, J.; LUO, M, Characterization of $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for dichloromethane oxidation. *Catal. Today*, v. 175, p. 598-602, 2011.