



VII ENCONTRO REGIONAL DE CATALISE

VII ERCat2006/3ºRegional SBCat

26 a 27 de maio de 2006 - Lorena/Cachoeira Paulista-SP

ESTUDO DA ACIDEZ DO SISTEMA $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ MEDIANTE TPD- NH_3 E REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

José B. de Paiva Jr.¹; Waldinei R. Monteiro²; José A. J. Rodrigues²; Marisa A. Zacharias²; Gilberto. G. Cortez^{1,*}

¹DEQUI, FAENQUIL, Rod. Itajubá- Lorena, Km 74,5 - Lorena/SP, Caixa Postal 116 – CEP 12600-000

Fone: (xx12) 3159-5105 – Fax: (xx12) 3153-3224, E-mail: jb_paivajr@yahoo.com.br

²LCP, INPE – Cachoeira Paulista – SP, Rod. Presidente Dutra, km 40 – SP/RJ, Caixa Postal 01 - CEP 12630-970

Fone: (xx12) 3186-9200 - Fax: (012) 3101-2324

Introdução

Vários estudos têm sido realizados objetivando investigar a reação de desidrogenação oxidativa de alcanos leves, particularmente propano. Ross *et al* (1993) obtiveram catalisadores seletivos para propileno, porém com baixa atividade catalítica. A decomposição do isopropanol é freqüentemente utilizada como reação sonda, para avaliar o caráter ácido-básico de catalisadores heterogêneos (Gervasini e Auroux, 1991). Entretanto, tal reação não fornece a distinção entre os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted. Para o estudo da acidez do sistema $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram empregadas técnicas de termodesorção programada de amônia e reação de decomposição do isopropanol.

Experimental

Neste estudo, o suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi um precursor hidratado de óxido de nióbio (HY-340, CBMM), submetido a uma etapa de dispersão conforme metodologia descrita na patente (INPI-Prot.300240209744) e calcinado a 600°C por 6h. Na preparação do catalisador 21% (p/p) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, utilizou-se uma solução aquosa de NH_4VO_3 aquecida a 60°C. Em uma outra etapa, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi colocado em uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Todas as impregnações foram realizadas em rotoevaporador à temperatura de 70°C, sob vácuo, até a eliminação total da água. Após cada etapa de impregnação, o sólido foi seco a 110°C por 24h, seguido de um tratamento térmico a 500°C, por 4h. O teor de MoO_3 no catalisador variou de 0,5 a 3% (p/p). A caracterização dos catalisadores foi realizada empregando as técnicas de espectroscopia de absorção atômica, volumetria de nitrogênio, termodesorção programada de amônia (DTP- NH_3) e, as propriedades ácido-base dos materiais foram avaliadas por meio da reação de decomposição do isopropanol.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de dessorção à temperatura programada (DTP- NH_3) do sinal do DCT da amônia dessorvida do suporte e dos catalisadores. O perfil de dessorção de NH_3 do Nb_2O_5 (Figura 1-a) é caracterizado por um ombro de baixíssima intensidade, e não evidente na figura, à temperatura máxima de dessorção a 350°C. A adição de V_2O_5 sobre Nb_2O_5 (Figura 1-b) acarreta um aumento na acidez total do material, a qual pode ser atribuída aos sítios ácidos de Lewis e/ou de Brönsted (Khader, 1995). A incorporação de MoO_3 de 0,5 até 3% p/p sobre 21V/Nb (Figura 1-c, 1-d e 1-e), inibe os sítios ácidos formados pelo óxido de vanádio como mostra os perfis de DTP- NH_3 e, conseqüentemente diminui a acidez total dos catalisadores. Em contrapartida, a introdução de molibdênio gera novos sítios ácidos de força fraca e moderada provavelmente do tipo Brönsted segundo Rajagopal *et al* (1995). Kiviat e Petrakis (1973) também encontraram somente sítios ácidos de Brönsted sobre $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ gerados pelo molibdênio. A Figura 2 mostra a relação entre a conversão/seletividade ao propileno e atividade catalítica em função da concentração de

MoO₃ em sistemas 21V/Nb, reação conduzida a 280°C. O catalisador 21V/Nb apresenta uma conversão máxima em torno de 10%.

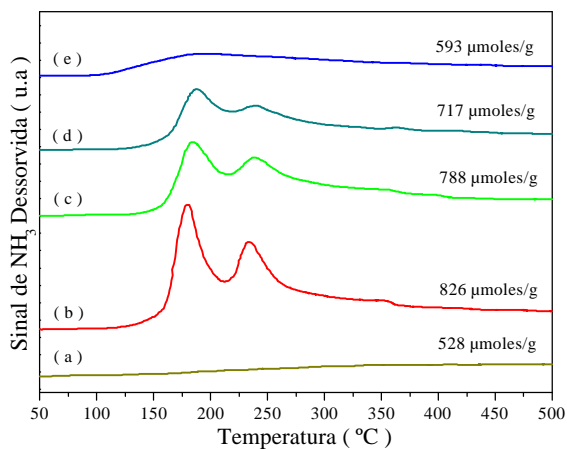


Figura 1 – DTP-NH₃ dos catalisadores

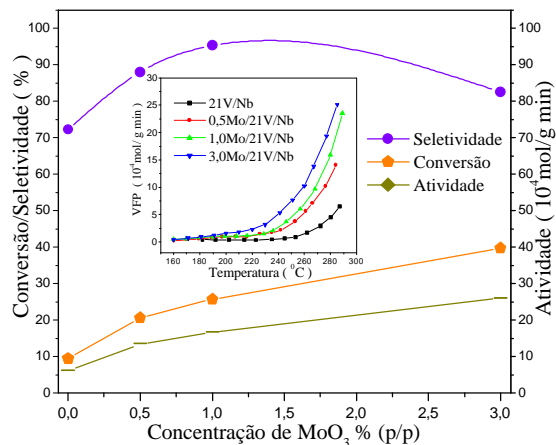


Figura 2 – Reação de Decomposição do Isopropanol

A adição de MoO₃ até 3% p/p proporcionou um aumento na conversão em torno de 40%, assim como na atividade catalítica. A seletividade ao propileno cresce com a quantidade de molibdênio sobre 21V/Nb até 1%p/p de MoO₃ e diminui com 3%p/p de MoO₃ devido à formação crescente de éter di-isopropílico. Ainda sim, a formação de propileno aumenta com a concentração de MoO₃ até 3% p/p devido ao aumento da conversão. Em outros estudos observou-se que o aumento da concentração de MoO₃ sobre Al₂O₃ aumenta a taxa de formação de propileno na mesma reação, pela diminuição dos sítios ácidos fortes e a criação de novos sítios de forças fracas e moderadas promovida pelo MoO₃ (Abello *et al*, 2001). Aramendia *et al* (1996) concluíram que a atividade desidratante na reação de decomposição do isopropanol está relacionada com a acidez de Brønsted. Neste sentido, pode-se dizer que o aumento da formação de propileno sobre os catalisadores xMo/21V/Nb está relacionada à presença de sítios ácidos de Brønsted de forças fracas e moderadas gerados pelas espécies de MoO₃ sobre o sistema V₂O₅/Nb₂O₅.

Conclusões

A presença de MoO₃ sobre o sistema V₂O₅/Nb₂O₅ diminui a acidez total dos catalisadores e inibe os sítios ácidos gerados pelo óxido de vanádio. O aumento da produção de propileno e da conversão ocorre devido à formação de novos sítios fracos e moderados, sítios estes decorrentes da adição do MoO₃. A seletividade ao propileno cresce até 1%p/p MoO₃ sobre 21V/Nb e diminui para 3%p/p de MoO₃ devido à formação de éter di-isopropílico.

Agradecimentos

Ao LCP/INPE, Cachoeira Paulista/SP e FAENQUIL/DEQUI/DEMAR.

Referências

- Ross, J. R. H., Smits, R. H. H. and Seshan, K. *Catal. Today*, 16, p. 503-511, 1993.
 Gervasini, A. and Auroux, A. *J. Catal.*, 131, p. 190-198, 1991.
 Patente CBMM, INPI-Prot.300240209744.
 Khader, M. M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 104, p. 87-94, 1995.
 Rajagopal, S., Marzari, J. A. and Miranda, R. *J. Catal.*, 151, p. 192-203, 1995.
 Kiviat, F. E., Petrakis, L. *J. Phys. Chem.*, 77, p. 1232-1239, 1973.
 Abello, M. C., Gomes, M. F., Ferretti, O. *Appl. Catal. A: Gen.*, 207, p. 421-431, 2001.
 Aramendia, M. A., Borau, V., Jimenez, C., Marinas, J. M., Porras, A., Urbano, F.J. *J. Catal.*, v. 161, p. 829-838, 1996.