



VII ENCONTRO REGIONAL DE CATALISE

VII ERCat2006/3ºRegional SBCat

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

INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NO SISTEMA $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$

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

¹Departamento de Engenharia Química – FAENQUIL, Campus 1, CEP: 12600-000 – Lorena – SP – Brasil
Telefone: (012) 3157 - 1318 – Email: jb_paivajr@yahoo.com.br

²Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – INPE, CEP: Cachoeira Paulista – SP - Brasil

Introdução

Estudos recentes demonstram que o pentóxido de nióbio apresenta uma elevada seletividade na reação de desidrogenação oxidativa de propano a propileno, porém sua atividade catalítica é moderada (Smits et al, 1991). Sabe-se que a atividade catalítica do óxido de nióbio pode ser aumentada pela adição de óxido de vanádio (Ross *et al*, 1993), sem alterar a seletividade.

Comumente, o molibdênio é empregado como promotor em catalisadores de V_2O_5 suportado (Satsuma, 1991). O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da concentração de molibdênio em algumas propriedades de sistemas $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Experimental

Neste trabalho, o suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi um precursor de óxido de nióbio, submetido a uma etapa de dispersão conforme metodologia descrita na patente (INPI-Prot.3000240209744), seguido de uma calcinação a 600°C. 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 . Em seguida, colocou-se o composto $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em uma solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com concentração conhecida. Nas duas impregnações, o solvente foi eliminado com auxílio de um evaporador rotatório, operando à temperatura de 70°C e sob vácuo. Os sólidos obtidos após estas etapas foram secos a 110°C por 24h e, posteriormente, calcinados a 500°C. A concentração de MoO_3 no catalisador variou de 0,5 a 3% p/p. Os materiais foram avaliados por espectroscopia de absorção atômica, volumetria de nitrogênio, difratometria de raios-X (DRX) e por técnicas de termorredução programada (RTP).

Resultados e Discussão

As áreas específicas (BET) das amostras Nb_2O_5 , 21V/Nb, 0,5Mo/21V/Nb, 1Mo/21V/Nb e 3Mo/21V/Nb foram, respectivamente, 28,0; 12,0; 9,0; 8,0 e 7,0 m^2/g . A Figura 1 apresenta os resultados de DRX e a Figura 2 os perfis de RTP dos catalisadores calcinados a 500°C. Os resultados de DRX mostram que o V_2O_5 (Figura 1-a) e o Nb_2O_5 (Figura 1-b) apresentam estruturas cristalinas. Nas amostras que contém 21% de óxido de vanádio, Figuras 1-c, 1-d (0,5%Mo) e 1-e (1%Mo) observa-se a formação de cristais de V_2O_5 . No caso do Mo, a adição de teores acima de 0,5% p/p de MoO_3 ao sistema 21V/Nb (Figura 1-f), observa-se a formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ e para altos teores de MoO_3 (3% p/p), a formação de MoO_3 cristalino. O aumento dos picos relativos à fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ pela presença de MoO_3 no sistema V/Nb, foi também observado por Chary *et al* (2002). O perfil de RTP de V_2O_5 mostrado na Figura 2-a, apresenta três picos de redução do vanádio (V^{+5} a V^{+3}). Perfil análogo foi observado por Koranne *et al*. (1994) para o V_2O_5 . A redução parcial do nióbio Nb^{+5} para a espécie Nb^{+4} (Figura 2-b), se inicia aproximadamente a 872°C e de acordo com Wachs *et al* (2000) se completa a 1300°C. O catalisador 21V/Nb (Figura 2-c), exibe três regiões de redução a 612°C, 672°C e 852°C sendo as duas primeiras corres pondentes à redução

do vanádio e a última à do nióbio. A presença de MoO_3 sobre 21V/Nb (Figura 2-d, 2-e e 2-f) modifica o perfil de redução das amostras bem como aumenta a temperatura de redução do nióbio. De acordo com Chary *et al* (2002), a interação entre as espécies de vanádio e o suporte é modificada pela adição de MoO_3 e a formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ promove o aumento da temperatura de redução. O pico a 593°C (Figura 2-d) que pode estar relacionado à redução do molibdênio, sofre um leve desvio para temperaturas mais baixas até a concentração de MoO_3 em 1% p/p (Figura 2-e). Em analogia aos trabalhos realizados por Maity *et al* (2000) este pico pode corresponder à redução de espécies octaédricas do molibdênio que se reduzem a baixas temperaturas. Para a concentração de 3% p/p de MoO_3 sobre 21V/Nb (Figura 2-f), este pico desloca-se para temperaturas maiores, Chary *et al* (2004) atribuem este fato à presença de cristallitos de V_2O_5 , cuja fase é evidenciada pelos resultados de DRX do presente trabalho.

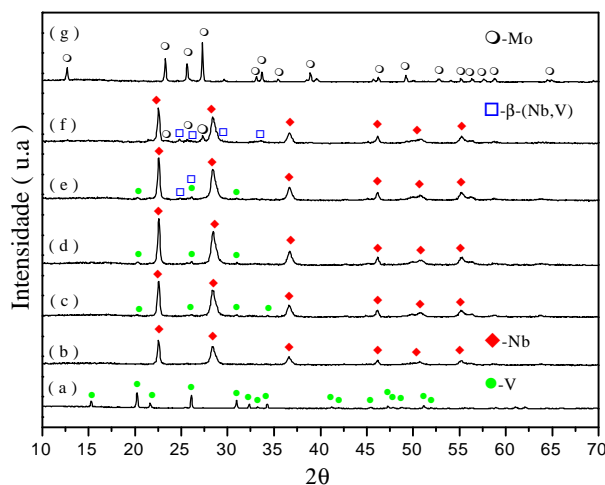


Figura 1 – DRX dos catalisadores e precursores

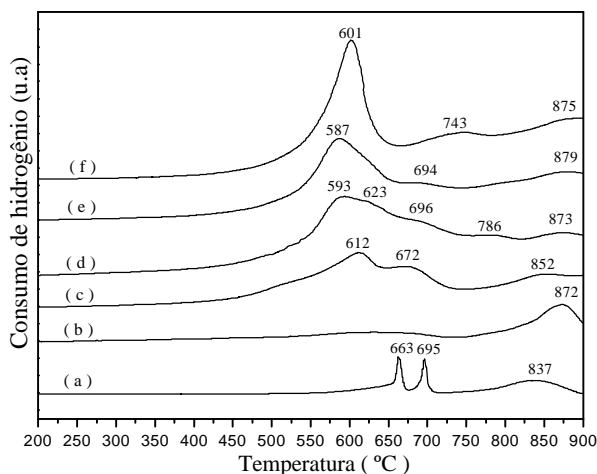


Figura 2 – RTP dos catalisadores e precursores

Conclusões

A baixa área específica do Nb_2O_5 está relacionada à elevada temperatura de calcinação da amostra. Conforme o esperado, a adição de vanádio ao suporte Nb_2O_5 e de molibdênio ao sistema V/Nb diminui a área específica do material. O padrão de DRX dos materiais evidencia a presença do V_2O_5 , devido à sua alta concentração nos mesmos. A presença de MoO_3 em sistemas 21V/Nb promove a formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$, bem como aumenta a interação do vanádio com o nióbio, elevando a temperatura de redução deste metal.

Agradecimentos

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

Referências

- Smits, R. H. H., Seshan, K. and Ross, J. R. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 8, p. 558-559, 1991.
- Ross, J. R. H., Smits, R. H. H. and Seshan, K. *Catal. Today*, 16, p. 503-511, 1993.
- Satsuma, A., Okada, F., Hattori, A., Miyamoto, A., Hattori, T. and Murakami, Y. *Appl. Catal.*, 72, p. 295-310, 1991.
- Patente CBMM, INPI-Prot. No 300240209744, 2004.
- Chary, K. V. P., Kumar, C. P., Reddy, K. R., Bhaskar, T., Rajiah, T. *Catal. Comm.*, 3, p.7-13, 2002.
- Maity, K., Rana, M.S., Srinivas, B.N., Bej, S.K., Murali Dhar, G., and Prasada Rao, T.S.R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 153, p. 121-127, 2000.
- Chary, K. V. R., Reddy, K. R., Kishan, G., Niemantsverdriet, J. W. and Mestl, G. *J. Catal.*, 226, p. 283-291, 2004.