

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE $\text{MoO}_3$ SOBRE CATALISADORES $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ : CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS MEDIANTE A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL E $\text{DTP-NH}_3$

José B. de Paiva Jr<sup>1</sup>; W. R. Monteiro<sup>2</sup>, Marisa A. Zacharias<sup>2</sup>; José A. J. Rodrigues<sup>2</sup>; G. G. Cortez<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Laboratório de Catálise II, Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, USP. Campus I, Rod. Itajubá – Lorena, Km 74,5 – CEP: 12600-000, Lorena – SP – Brasil, Telefone: (xx-12) 3159-5105 – Fax: (xx-12)3153-3224 – \*E-mail: [cortez@dequi.faeuqil.br](mailto:cortez@dequi.faeuqil.br)

<sup>2</sup> Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rod. Presidente Dutra, Km 40 - CEP 12630-000, Cachoeira Paulista - SP – Brasil.

**RESUMO** – A influência do  $\text{MoO}_3$ , variando entre 0,5 a 3% p/p sobre o sistema 21%p/p $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi investigada. Os catalisadores foram caracterizados por análise química (espectroscopia de absorção atômica), volumetria de nitrogênio (área específica BET e volume de poros), difratometria de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (RTP), dessorção à temperatura programada de amônia (DTP- $\text{NH}_3$ ) e avaliados na reação de decomposição do isopropanol. Os resultados de difração de raios-X mostraram a presença da fase  $\beta$ - $(\text{Nb},\text{V})_2\text{O}_5$ . Por redução a temperatura programada, observou-se que a redutibilidade do vanádio foi influenciada pela adição de molibdênio. Os resultados de dessorção à temperatura programada de amônia revelaram que a acidez total do catalisador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  diminuiu com a adição de  $\text{MoO}_3$ . A atividade catalítica, na reação de decomposição do isopropanol, revelou que o  $\text{MoO}_3$ , em teores elevados, afeta as propriedades ácidas do  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , promovendo uma diminuição na formação do propileno.

**PALAVRAS-CHAVE:** nióbio, vanádio, molibdênio, isopropanol, DTP- $\text{NH}_3$ .

**ABSTRACT** – The influence of the  $\text{MoO}_3$  ranging from 0,5 to 3wt% on the system 21wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  was investigated. The catalysts were characterized by chemical analysis (atomic absorption spectroscopy), nitrogen volumetry (BET surface area and pore volume), X-ray diffractometry (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia and tested in the isopropanol decomposition reaction. The X-ray diffraction results showed the presence of the  $\beta$ - $(\text{Nb},\text{V})_2\text{O}_5$  phase. The temperature-programmed reduction profiles showed that the reducibility of vanadium was affected by the presence of molybdenum oxide. The results of temperature programmed desorption of ammonia revealed that the total acidity of the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalyst decreased with the addition of  $\text{MoO}_3$ . The catalytic activity for the isopropanol decomposition revealed that the  $\text{MoO}_3$ , at high loading, affects the properties acid of the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , providing a decrease in the propylene formation.

## 1. INTRODUÇÃO

A desidrogenação oxidativa de propano, o qual tem sido objeto de intensas pesquisas (Bettahar et al, 1996) representa uma via alternativa para suprir a demanda mundial de propileno. Catalisadores de vanádio e magnésio tais como vanadato de magnésio (Chaar et al, 1987) e vanádio suportado e dopado por metais alcalinos tem sido utilizado nos últimos anos como catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa de alcanos para olefinas leves (Eon et al, 1994). As diferentes propriedades catalíticas do óxido de vanádio suportado estão geralmente relacionados com as modificações na coordenação e na natureza das espécies de vanádio, as quais podem modificar suas propriedades redox. O molibdênio tem sido utilizado como promotor em catalisadores de  $V_2O_5$  suportado (Satsuma, 1991). O emprego de  $Nb_2O_5$  com elevada área superficial e potencial redox, abre novas possibilidades em suas aplicações como suporte, bem como aumenta as propriedades redox de diversas fases ativas de óxidos de metais (Wachs, 1996).

A Decomposição do isopropanol é largamente empregada como uma reação modelo na caracterização de sítios ácidos e/ou básicos de catalisadores heterogêneos (Gervasini et al, 1997). Em contato com um sólido ácido ou básico, o isopropanol pode sofrer três tipos de reações: desidratação intramolecular, desidratação intermolecular e desidrogenação, sendo os produtos destas reações, propeno e água, éter-di-isopropílico e água, acetona e hidrogênio respectivamente.

No presente estudo foram preparados e caracterizados catalisadores  $MoO_3/V_2O_5/Nb_2O_5$  com diferentes concentrações de  $MoO_3$ . A atividade catalítica foi avaliada na reação de decomposição do isopropanol.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese dos catalisadores

Para este estudo, utilizou-se um precursor hidratado de óxido de nióbio (HY 340-CBMM), submetendo-o a um tratamento térmico a  $500^\circ C$  por 6h. Na preparação do catalisador  $V_2O_5/Nb_2O_5$ , utilizou-se uma solução aquosa de  $NH_4VO_3$  (Merck) aquecida a  $60^\circ C$ . A concentração de vanádio foi fixada em 21% em peso de  $V_2O_5$ . Após a etapa de impregnação, o óxido foi seco a  $110^\circ C$  por 24h e novamente calcinado a  $500^\circ C$  por 4h. Em seguida foi adicionado o molibdênio sobre  $V_2O_5/Nb_2O_5$ , utilizando-se uma solução aquosa de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$  (Mallinckrodt). A concentração de molibdênio no catalisador foi de 0,5 a 3% em peso de  $MoO_3$ . As impregnações foram realizadas em roto-evaporador à temperatura de  $70^\circ C$  sob vácuo até a eliminação total da água. O sólido final foi submetido a um novo tratamento térmico a  $500^\circ C$  por 4h. Os catalisadores foram identificados como  $xMo/21V/Nb$ , onde  $x$  é a percentagem (%) em peso de  $MoO_3$  no catalisador.

### 2.2 Caracterização físico-química

Análise química: Os teores de V e Mo nas amostras foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo Analyst controlado por um software AA Winlab para ajustar e processar os dados experimentais.

Área específica: As áreas específicas (método BET) e os volumes de poros dos suportes e catalisadores foram determinados por adsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ . As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob aquecimento e vácuo a  $200^\circ C$ , por 2h. As medidas de adsorção e de dessorção de  $N_2$  foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000.

Difratometria de raios-X: As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyeflex 1001 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). O tubo de raios-X foi operado a 40kV e 30 mA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos aplicando-se um passo de  $2\theta = 0,05^\circ$  (1 passo por segundo) de 5 a  $80^\circ$ .

Redução à temperatura programada: Para a determinação do perfil de redução e das espécies redutíveis presentes no catalisador, as amostras (60 mg) foram submetidas a uma secagem sob fluxo de He a  $120^\circ\text{C}$  durante 1h e em seguida foram reduzidas à taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  da temperatura de  $200^\circ\text{C}$  até  $900^\circ\text{C}$  sob fluxo ( $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de uma mistura redutora contendo 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Esta análise foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica.

Dessorção à temperatura programada de amônia: As medidas de dessorção à temperatura programada de amônia foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). O catalisador foi disposto em um reator de quartzo em forma de U, no interior de um forno microprocessado. Antes da análise, as amostras foram submetidas à secagem, sob fluxo de He a  $200^\circ\text{C}$  por 1,0 h. Após o tratamento térmico, as amostras foram saturadas pela passagem ( $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) com amônia anidra durante 30 minutos na temperatura ambiente e pressão atmosférica. Após esta etapa, a amostra é purgada com hélio ( $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), durante 2 horas, para remover toda amônia fisissorvida. Em seguida foi realizado a dessorção da amônia sob fluxo de hélio desde a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  até  $500^\circ\text{C}$ , sob uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A amônia liberada durante o aquecimento das amostras foi absorvida por uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 mL e 0,01 N). A acidez total (meq

$\text{NH}_3/\text{g}_{\text{amostra}}$ ) dos catalisadores foram determinadas através da titulação da solução ácida com uma solução de NaOH (0,01 N), utilizando-se vermelho de metila como indicador.

## 2.3 Atividade catalítica

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. O isopropanol foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, na vazão de  $0,05\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  e diluído em He, na vazão de  $74\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo (Varian 3350), equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e uma coluna empacotada Carbowax 20M com 20% de Cromosorb-W. A reação foi avaliada entre  $170^\circ\text{C}$  e  $290^\circ\text{C}$ , utilizando-se uma massa de catalisador de 100 mg e um fator tempo de residência ( $W/F_{A0}$ ) igual a  $2,4 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{isop}}$ . A conversão do isopropanol foi calculada a partir do balanço da quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono presente na saída do reator e no fluxo de alimentação de isopropanol.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos teores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$  em percentagem em peso, determinados por espectrometria de absorção atômica (AA), as áreas específicas BET e volumes de poros, determinados por volumetria de nitrogênio das amostras são apresentados na Tabela 1. Conforme mostra os resultados, os teores reais de óxido de vanádio e óxido de molibdênio estão próximos dos valores nominais. A impregnação de vanádio sobre o nióbio diminui significativamente a área específica e o volume de poros do catalisador. Ao

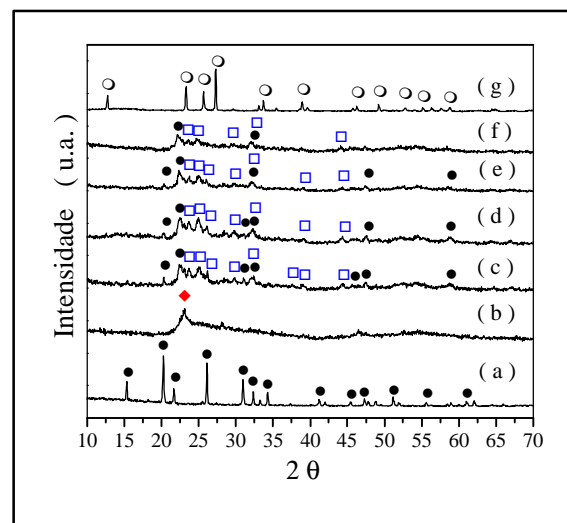
adicionar molibdênio sobre V/Nb, este efeito aumenta consideravelmente. Este fenômeno é atribuído ao bloqueio dos poros do nióbio pela elevada concentração do  $V_2O_5$  (21% p/p) e pelo  $MoO_3$  (0,5 a 3% p/p).

**Tabela 1** – Teores de V e Mo obtidos por AA, áreas específicas ( $S_{gBET}$ ) e volumes de poros ( $V_p$ ) das amostras.

| Amostras     | % $V_2O_5$<br>(p/p) | % $MoO_3$<br>(p/p) | $S_{gBET}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $V_p$<br>( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) |
|--------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| $Nb_2O_5$    | 0                   | 0                  | 98                                   | 0,14                             |
| 21V/Nb       | 24,2                | 0                  | 25                                   | 0,05                             |
| 0,5Mo/21V/Nb | nd                  | nd                 | 15                                   | 0,03                             |
| 1Mo/21V/Nb   | 21,0                | 1,2                | 11                                   | 0,02                             |
| 3Mo/21V/Nb   | 19,2                | 2,9                | 6                                    | 0,01                             |

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X do  $V_2O_5$  mássico,  $MoO_3$  mássico, do suporte  $Nb_2O_5$  e dos catalisadores  $xMo/21V/Nb$  calcinados a  $500^\circ C$ . O perfil de DRX do  $V_2O_5$  mássico é representado pela Figura 1-a, onde os picos mais intensos correspondem a  $2\theta$  iguais a  $20,30^\circ$  (100%),  $26,10^\circ$  (90%) e  $30,95^\circ$  (85%). A Figura 1-b apresenta o perfil de DRX do  $Nb_2O_5$  amorfo com início do processo de cristalização evidenciado pelo pico em  $2\theta = 23,14^\circ$  que é característico da fase TT ou T do óxido de nióbio. A adição de  $V_2O_5$  sobre  $Nb_2O_5$  (Figura 1-c), favorece a formação da fase  $\beta-(Nb,V)_2O_5$  (JCPDS 15-132) evidenciada pelos picos de DRX mais intensos em  $2\theta$  iguais a  $23,67^\circ$ ,  $24,97^\circ$  e  $26,19^\circ$ . O pico situado em  $2\theta = 22,33^\circ$ , bem como outros menos intensos, são característicos do  $V_2O_5$  cristalino disperso sobre o suporte. A ausência de picos da fase cristalina de  $MoO_3$  nas concentrações de 0,5 a 3% p/p sobre  $V_2O_5/Nb_2O_5$ , representados respectivamente pelas Figuras 1-d, 1-e, e 1-f, indicam que o óxido de molibdênio está presente num estado amorfo altamente disperso sobre o  $V_2O_5/Nb_2O_5$ . Em estudos anteriores, Ko e Weissman (1990) constataram que as formas das fases TT e T do  $Nb_2O_5$ , quando calcinadas a  $500^\circ C$ ,

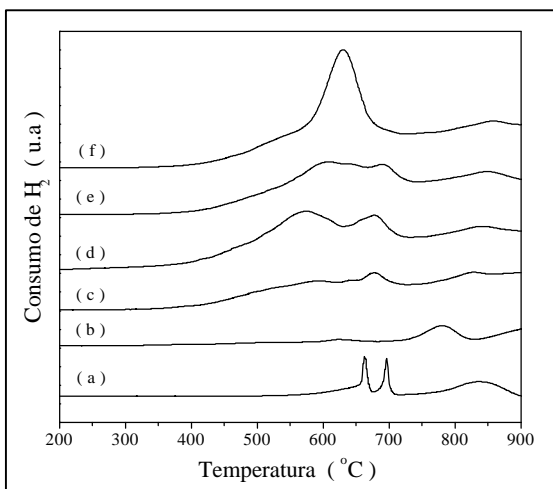
apresentam um perfil de difração de raios-X similares. Chary et al. (2002) identificaram as fases T e TT do  $Nb_2O_5$ . A intensidade da fase  $\beta-(Nb,V)_2O_5$ , identificada em  $2\theta$  iguais a  $23,60^\circ$  e  $25,0^\circ$ , aumenta com a adição de 1% p/p de  $MoO_3$  e diminui com o aumento da concentração de  $MoO_3$  (2 a 4% p/p) sobre  $V_2O_5/Nb_2O_5$ . Em trabalhos mais recentes, Chary et al. (2004) identificaram a fase  $\beta-(Nb,V)_2O_5$  em  $2\theta$  iguais a  $22,50^\circ$  (100%) e  $28,50^\circ$  (90%) para amostras contendo de 10 a 12% p/p de  $V_2O_5$  sobre  $Nb_2O_5$ .



**Figura 1** – Difratogramas de raios-X: (a)  $V_2O_5$ , (b)  $Nb_2O_5$ , (c) 21V/Nb, (d) 0,5Mo/21V/Nb (e) 1Mo/21V/Nb, (f) 3Mo/21V/Nb e (g)  $MoO_3$ . Picos devido as fases (○)  $V_2O_5$ , (◆) TT ou T de  $Nb_2O_5$ , (□)  $\beta-(Nb,V)_2O_5$  e (○)  $MoO_3$ .

A Figura 2 apresenta os perfis de redução das amostras obtidas pela técnica de RTP. O perfil de redução do  $Nb_2O_5$  (Figura 2-b), apresenta um pico de redução a  $781^\circ C$ . A redução completa do nióbio ( $Nb_2O_5 \rightarrow Nb_2O_4$ ) ocorre em torno de  $1300^\circ C$  (Wachs et al., 2000). O catalisador 21V/Nb, (Figura 2-c), apresenta quatro regiões de redução: uma pouco definida em torno de  $595^\circ C$  e outras três situadas em  $640^\circ C$ ,  $680^\circ C$  e  $830^\circ C$ , sendo os três primeiros picos correspondentes à redução das espécies de vanádio e a última à do nióbio. A amostra 0,5Mo/21V/Nb (Figura

2-d), apresenta três regiões de redução bem definidas a 574°C, 678°C e 842°C. O perfil de redução do 1Mo/21V/Nb (Figura 2-e), apresenta picos de redução a 608°C, 644°C, 692°C e 850°C. A presença do molibdênio a baixas concentrações (0,5 e 1% p/p) sobre V/Nb modifica a redutibilidade das espécies de vanádio sobre o nióbio, aumentando significativamente sua temperatura de redução. Para concentração de 3% p/p de molibdênio, o perfil de redução do catalisador 3Mo/21V/Nb (Figura 2-f), apresenta temperaturas máximas de redução a 630°C e 858°C. O aumento da interação do vanádio com o suporte, observado pela modificação na redutibilidade das espécies de vanádio, são atribuídas à presença do molibdênio e da fase  $\beta$ -(Nb,V) $_2$ O $_5$ , as quais promovem um aumento da temperatura máxima de redução. Chary et al. (2002) encontraram que a interação das espécies VO $_x$  com o Nb $_2$ O $_5$  aumenta com a adição de molibdênio, e que a formação da fase  $\beta$ -(Nb,V) $_2$ O $_5$  é responsável pelo aumento da temperatura máxima de redução.

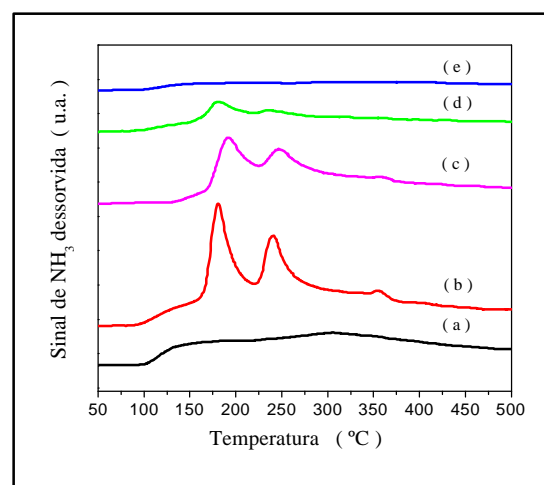


**Figura 2** – Perfis de RTP: (a) V $_2$ O $_5$ , (b) Nb $_2$ O $_5$ , (c) 21V/Nb, (d) 0,5Mo/21V/Nb, (e) 1Mo/21V/Nb e (f) 3Mo/21V/Nb.

Os picos de redução para o óxido de molibdênio foram estudados por Bhaskar et al. (2001). Eles identificaram as espécies reduzidas de Mo $^{+6}$ , Mo $^{+5}$ , Mo $^{+4}$  e Mo $^{+2}$ , sendo

que a região situada em torno de 630°C foi atribuída à formação do Mo metálico. No presente trabalho, um pico de redução a 630°C (Figura 2-f) pode ser atribuído ao Mo reduzido sobre V/Nb.

A Figura 3 mostra as curvas de desorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH $_3$ ) por grama de catalisador. Os valores da força ácida e da T $_{máx}$  de NH $_3$  são apresentados na Tabela 2.



**Figura 3** – Perfis de DTP-NH $_3$ : (a) Nb $_2$ O $_5$ , (b) 21V/Nb, (c) 0,5Mo/21V/Nb, (d) 1Mo/21V/Nb e (e) 3Mo/21V/Nb.

O perfil de DTP-NH $_3$  do Nb $_2$ O $_5$  é caracterizado pela presença de um ombro largo a partir de 100°C até 250°C e um pico mais intenso em torno de 308°C. A presença de um ombro largo de desorção de NH $_3$  no Nb $_2$ O $_5$  nesta ampla faixa de temperatura pode estar relacionado com a presença de sítios ácidos de diferentes forças.

As amostras 21V/Nb (Figura 3-b), 0,5Mo/21V/Nb (Figura 3-c) e 1,0Mo/21V/Nb (Figura-d) apresentam um perfil de desorção de NH $_3$  semelhantes entre si, porém com diferentes intensidades. Tais perfis são diferentes em relação ao suporte Nb $_2$ O $_5$ . A adição de V $_2$ O $_5$  em 21% p/p sobre Nb $_2$ O $_5$ , aumenta a acidez total do catalisador, bem como modifica o perfil de desorção de NH $_3$ .

Os dois picos de dessorção de  $\text{NH}_3$  a  $180^\circ\text{C}$  e  $241^\circ\text{C}$  estão relacionados à presença de vanádio sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e podem ser atribuídos aos sítios ácidos de Lewis e/ou de Brønsted, respectivamente. A adição de  $\text{MoO}_3$  em 0,5% p/p sobre 21V/Nb diminui significativamente a acidez total do catalisador, bem como seus respectivos picos de dessorção a  $181^\circ\text{C}$  e  $237^\circ\text{C}$ . Para concentrações mais elevadas de  $\text{MoO}_3$ , esta diminuição de acidez é menos acentuada. Em adição, a presença de óxido de molibdênio na concentração de 3% p/p diminui ainda mais os sítios ácidos gerados pelo vanádio e também por aqueles da estrutura do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , como mostra o perfil de

dessorção da amostra e seu valor de acidez total (Tabela 2). Paulis et al. (1999) encontraram valores de acidez superficial por  $\text{m}^2$  para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por dessorção à temperatura programada de amônia (DTP- $\text{NH}_3$ ) e identificaram suas propriedades ácidas superficiais através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) com  $\text{NH}_3$  adsorvida. Eles observaram que as bandas referentes às espécies  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  correspondem, respectivamente, ao sinal  $1663\text{ cm}^{-1}$  para a espécie  $\text{NH}_4^+$  (acidez de Brønsted) e  $1608\text{ cm}^{-1}$  para a espécie  $\text{NH}_3$  (acidez de Lewis).

**Tabela 2** – Resultados de TPD- $\text{NH}_3$  para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e catalisadores  $x\text{Mo}/21\text{V}/\text{Nb}$ .

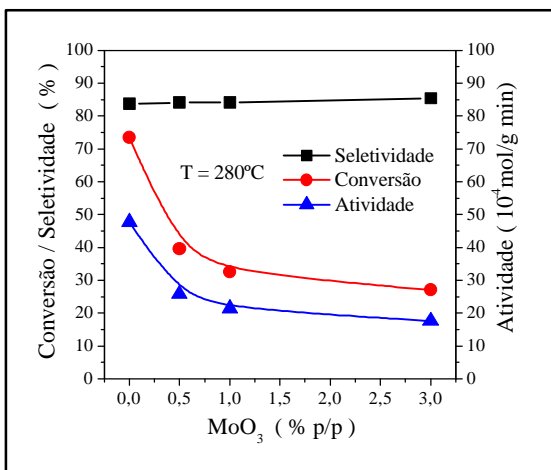
| Catalisadores                                                   | $T_{\text{máx1}}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_{\text{máx2}}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | Acidez total<br>( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$                                         | -                                      | 308                                    | 748                                                            |
| 21 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$                 | 180                                    | 241                                    | 1029                                                           |
| 0,5 $\text{MoO}_3/21\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 192                                    | 247                                    | 727                                                            |
| 1 $\text{MoO}_3/21\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$   | 181                                    | 237                                    | 638                                                            |
| 3 $\text{MoO}_3/21\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$   | -                                      | -                                      | 530                                                            |

O aumento da acidez observado nos resultados de TPD- $\text{NH}_3$  para o catalisador 21%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi observado em trabalhos realizados por Chary et al (2004). De acordo com esses autores, eles observaram um aumento na acidez total no catalisador quando a quantidade de vanádio atinge 6% em peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , entretanto a acidez diminui acima desse valor. Busca et al. (1989) encontraram acidez de Lewis e Brønsted sobre  $\text{V}_2\text{O}_5$  mássico. Khader (1995) encontrou acidez de Lewis em catalisadores de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ , atribuindo à presença de grupos vanadilos ( $\text{VO}_x$ ) insaturados para concentrações elevadas de vanádio e acidez de Brønsted atribuindo às espécies V-OH de V-suporte e às espécies de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino. Outros autores, através de adsorção de piridina, encontraram somente sítios ácidos de Brønsted sobre  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  gerados pelo molibdênio, enquanto que apenas sítios ácidos

de Lewis foram identificados sobre o suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kiviat e Petrakis, 1973). Desta forma, os picos máximos de dessorção em  $T_{\text{máx1}}$  e  $T_{\text{máx2}}$  nos catalisadores  $x\text{Mo}/21\text{V}/\text{Nb}$  podem ser atribuídos aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, respectivamente, bem como ocorre à formação de novos sítios ácidos com forças ácidas fracas e moderadas (sítios ácidos de Brønsted) gerados pelo molibdênio sobre o sistema 21V/Nb.

A Figura 4 mostra os resultados da conversão do isopropanol, seletividade para propileno e atividade catalítica do isopropanol a  $280^\circ\text{C}$  versus a concentração de  $\text{MoO}_3$  (%p/p) sobre 21V/Nb. O catalisador 21V/Nb apresenta uma conversão máxima em torno de 74%. A adição crescente do molibdênio sobre o sistema 21V/Nb afeta significativamente a conversão do isopropanol e conseqüentemente à atividade catalítica. Por

outro lado, a seletividade para propileno mantém-se elevada e levemente crescente com o aumento da concentração de  $\text{MoO}_3$  sobre 21VNb.



**Figura 4** – Resultados de atividade catalítica dos catalisadores  $x\text{Mo}/21\text{V}/\text{Nb}$  na decomposição do isopropanol a 280°C, e seletividade ao propileno.

Sabe-se que a decomposição do isopropanol pode ocorrer através de diferentes mecanismos, os quais dependem das propriedades ácidas e básicas do catalisador (Gervasini et al., 1997). A identificação das propriedades ácidas e básicas do catalisador pode determinar o mecanismo reacional mais provável nesta reação (Díez et al., 2003). Por outro lado, a reação de decomposição do isopropanol não fornece subsídios para distinguir entre os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted. A presença de espécies redox nos catalisadores pode exercer papel importante na atividade desidratante e desidrogenante na reação de decomposição do isopropanol. As espécies  $\text{VO}_4$  sobre o suporte são detectadas a baixas concentrações de óxido de vanádio, e espécies poliméricas do tipo V-O-V ocorrem com o aumento da concentração de vanádio (Cortez et al., 2002). Em concentrações mais elevadas, observa-se a formação de cristais de  $\text{V}_2\text{O}_5$  em coordenação octaédrica.

Assim, pode-se propor que a formação de propeno sobre os catalisadores

$x\text{Mo}/21\text{V}/\text{Nb}$  se deve à presença de sítios ácidos com forças fracas e moderadas (sítios ácidos de Brönsted), gerados na superfície do catalisador pela presença de Mo.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios-X mostraram que a adição do vanádio sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo promove a formação da fase  $\beta$ - $(\text{Nb},\text{V})_2\text{O}_5$ , e a adição de molibdênio sobre o sistema V/Nb, altera as intensidades dos picos desta fase.

Pela análise de RTP, a adição de molibdênio, a baixas concentrações, modifica a redutibilidade do vanádio sobre o nióbio, elevando sua temperatura máxima de redução, e este efeito é mais pronunciado quando se adicionam 3% p/p de  $\text{MoO}_3$ .

A adição do vanádio e do molibdênio ao suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  provoca alterações na acidez total do catalisador, havendo uma queda substancial na atividade catalítica em decorrência da diminuição dos sítios ácidos de Lewis e formação de sítios ácidos de Brönsted gerados pela presença do  $\text{MoO}_3$  sobre o sistema 21V/Nb.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao INPE de Cachoeira Paulista pelo uso de sua infra-estrutura na preparação e caracterização dos catalisadores, e também, aos professores da FAENQUIL Dr. Paulo Suzuki e Dr. Helcio José Izario Filho, pelas análises de DRX e Absorção Atômica, respectivamente.

## 6. REFERÊNCIAS

BETTAHAR, M. M.; CONSTENTIN, G.; SAVARY, L.; LAVALLEY, J. C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 145, p.1-48, 1996.

- BHASKAR, T.; REDDY, K. R.; KUMAR, C. P.; MURTHY, M. R. V. S.; CHARY, K. V. R. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 211, p. 189-211, 2001.
- BUSCA, G.; RAMIS, G.; LORENZELLI, V. FT-IR study of the surface properties of polycrystalline vanadia. *J. Mol. Catal.* v. 50, p. 231-240, 1989.
- CHAAR, M. A.; PATEL, D.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. Selective oxidative dehydrogenation of butane over V-Mg-O catalysts. *J. Catal.*, v. 105, p. 483-498, 1987.
- CHARY, K. V. R.; KUMAR, C. P.; MURALI, A.; TRIPATHI, A.; CLEARFIELD, A. Studies on catalytic functionality of  $V_2O_5/Nb_2O_5$  catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 206, p. 139-146, 2004.
- CHARY, K. V. P.; KUMAR, C. P.; REDDY, K. R.; BHASKAR, T.; RAJIAH, T. Characterization and catalytic properties of  $MoO_3-V_2O_5/Nb_2O_5$ . *Catal. Comm.*, v. 3, p. 7-13, 2002.
- CORTEZ, G. G.; BAÑARES, M. A. A Raman spectroscopy study of alumina-supported vanadium oxide catalyst during propane oxidation dehydrogenation with online activity measurement. *J. Catal.*, v. 209, p. 197-201, 2002.
- DÍEZ, V. K.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSINO, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of  $Mg_xAlO_x$  catalysts for alcohol elimination reactions. *J. Catal.*, v. 215, p. 220-233, 2003.
- EON, J. G.; OLIE, R.; VOLTA, J. C. Oxidative dehydrogenation of propane on  $\gamma-Al_2O_3$  supported vanadium oxides. *J. Catal.*, v. 145, p. 318-326, 1994.
- GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *Catal. Letters*, v. 43, p. 219-228, 1997.
- PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 180, p. 411-420, 1999.
- SATSUMA, A.; OKADA, F.; HATTORI, A.; MIYAMOTO, A.; HATTORI, T.; MURAKAMI, Y. Promotion effects of various oxides on oxidation of benzene over vanadium pentoxide catalysts. *Appl. Catal.*, v. 72, p. 295-310, 1991.
- WACHS, I.E.; JEHNG, J.M.; DEO, G.; HU, H.; ARORA, N. Redox properties of niobium oxide catalysts. *Catal. Today*, v. 28, p. 199-205, 1996.
- WACHS, I. E.; BRIAND, L. E.; JEHNG, J. M.; BURCHAM, L.; GAO, X. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catal. Today*, v. 57, p. 323-330, 2000.
- KHADER, M. M. Surface acidity of  $V_2O_5/Al_2O_5$  catalysts: IR and TPD studies. *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 104, p. 87-94, 1995.
- KIVIAT, F. E.; PETRAKIS, L. Surface acidity of transition metal modified aluminas. infrared and nuclear magnetic resonance investigation of adsorbed pyridine. *J. Phys. Chem.*, v. 77, p. 1232-1239, 1973.
- KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catal. Today*, v. 8, p. 27-36, 1990.