Desidrogenação oxidativa do propano sobre catalisadores baseados em V e Sr impregnados sucessivamente sobre Nb2O5-Al2O3

Vinícius M. Crivelaro1 e Gilberto G. Cortez2

1,2Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena - SP, Brasil

E-mail: 1vinicius.martin@alumni.usp.br; 2cortez@eel.usp.br. Tel.: (12) 3159-51052

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Nesse trabalho, o efeito promotor de estrôncio sobre catalisadores de vanádio suportado em Nb2O5-Al2O3 misturada fisicamente foi avaliado na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP). As proporções utilizadas foram: 4V/nm2 para vanádio; 5 e 10 % m/m de SrO para estrôncio; e 5, 10 e 15% m/m de Nb2O5 misturada fisicamente com alumina. A adição consecutiva de V e Sr propiciou a formação de espécies cristalinas identificadas como V2O5, Nb2O5, SrO e óxidos mistos tais como V-O-Nb, de acordo com as análises por espectroscopia Raman e MEV. O aumento do teor mássico de 5% para 10% de Sr em todas as amostras diminuiu a redutibilidade das espécies de V, associada a uma maior basicidade, devido a maior inibição de sítios ácidos que favorecem o craqueamento de alcanos e alcenos formados. O catalisador contendo 10% m/m de SrO e 10% m/m de Nb2O5 foi o mais seletivo, em função das propriedades ácido-base e a formação de menores agregados sólidos superficiais evidenciados nas análises por espectroscopia Raman e MEV terem sido favoráveis à produção seletiva do propeno na reação de DOP.

*Palavras-chave: estrôncio, vanádio, Nb2O5-Al2O3, desidrogenação oxidativa do propano.*

ABSTRACT - In this paper, promoter effect of strontium over V catalysts supported on physically mixed Nb2O5-Al2O3 was evaluated for the propane oxidative dehydrogenation to propene (ODP). The proportions used were: 4V/nm2 for vanadium; 5 and 10% w/w of SrO for strontium; and 5, 10 and 15% w/w of Nb2O5 that was physically mixed with alumina. The consecutive addition of V and Sr led to the formation of crystalline structure that was identified as V2O5, Nb2O5, SrO and mixed oxides such as V–O-Nb, in agreement with the results of Raman spectra and SEM analysis. The increase of the content of 5% to 10% w/w of Sr for all samples decreased the reducibility of V species and increased the basicity, due to the greater inhibition of acidic sites that favor the cracking of alkanes and alkenes. The catalyst containing contents of 10% w/w of SrO and 10% w/w of Nb2O5 was the most selective one, due to its acid-base properties and the formation of smaller surface solid aggregates evidenced by the Raman spectra and SEM analysis that favored the propene formation.

*Keywords: strontium, vanadium, Nb2O5-Al2O3, Propane oxidative dehydrogenation.*

## Introdução

Recentemente, a conversão de alcanos leves em olefinas tem recebida uma maior atenção devido à capacidade limitada dos processos convencionais para a sua produção, que não podem atender a demanda global crescente de tais olefinas (1-2). Plantas industriais voltadas para a desidrogenação catalítica do propano têm sido implementadas para a produção seletiva do propeno, além de demais outros processos, como metanol a olefinas (MTO) a partir do metano, em que têm sido apostados, nesse caso, a disponibilidade e o baixo custo de alcanos leves presentes em gás de xisto e gás natural em reservas não exploradas (3). Esses processos, no entanto, são endotérmicos e nem sempre atendem às regulamentações ambientais mais restritivas.

 Nesse contexto, a desidrogenação oxidativa do propano (DOP) tem sido estudada como uma rota alternativa para produção de propeno que tem vantagem de ser um processo exotérmico e apresentar temperaturas mais baixas de operação. A presença de oxigênio ativo minimiza o problema da deposição do coque, mas aumenta a tendência à oxidação posterior do propeno e propano. Daí, tentativas de desenvolver catalisadores de uma maior seletividade ao propeno para uma conversão do propano mais elevada (3-5).

As propriedades redox e ácido-base têm sido reportadas como parâmetros importantes para a reação de desidrogenação oxidativa do propano. A forte adsorção do propeno na superfície ácida de um catalisador leva a uma oxidação completa do propeno (6). O estrôncio como um metal alcalino terroso de propriedade básica intrínseca tem promovido maiores seletividades ao propeno devido à dessorção da olefina facilitada (7). Na literatura, há poucos estudos a respeito do uso de estrôncio como promotor. A reação de DOP sobre catalisadores V-Mo suportados em Al2O3 e dopado com estrôncio, conduzida por Putra *et al.* (2011) (8), é um dos poucos estudos encontrados. A presença de estrôncio, nesse caso, aumentou a performance (aumento da atividade e seletividade) e a estabilidade associada à menor redutibilidade.

O aumento da atividade catalítica associada ao aumento do número de sítios ácidos com adição de nióbio (9) e a basicidade proporcionada pelo estrôncio (8, 10) podem contribuir para o aumento da seletividade da olefina na reação de desidrogenação oxidativa do propano. A formação de espécies V+5 tetraédricas isoladas parece ser o mais adequado para uma maior seletividade (11). Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito promotor de estrôncio em sistemas de vanádio suportado em Nb2O5-Al2O3 na reação de DOP, utilizando preliminarmente as seguintes técnicas de caracterização: volumetria de N2, espectroscopia Raman e redução à temperatura programada. Os catalisadores foram preparados via impregnação sucessiva de V e Sr sobre os suportes Nb2O5-Al2O3 previamente preparados através da mistura física entre os precursores boemita e ácido nióbico (HY-340).

## Experimental

*Síntese*

O precursor hidróxido de alumínio foi preparado pelo método da precipitação a partir da adição da solução de Al(NO₃)₃.9H₂O a uma solução de NH4OH (0,5N), contida em um reator batelada a ≈ 25°C, sob a agitação mecânica de 200 rpm, até o pH aproximado de 8-9. A mistura reacional permaneceu envelhecendo por 10 min e depois centrifugada em rotação de 2500 rpm por 10 min. O precipitado gelatinoso obtido foi lavado com água destilada, homogeneizado por dispersor e novamente centrifugado, e então seco a 110°C por 24h e triturado para a obtenção da boemita. A mistura entre a boemita e o ácido nióbico (HY-340; CBMM), ambos em forma de pó, foi homogeneizada num misturador e tratada termicamente a 500°C por 5h, obtendo os suportes *y*NbAl (y = 5, 10 e 15 % m/m de Nb2O5). Para a síntese dos catalisadores, primeiramente o suporte nióbio alumina foi adicionada a uma solução de SrCl2.9H2O num balão do rotoevaporador. Após a impregnação por 60 min e a evaporação do solvente, o pó residual foi seco, calcinado a 450°C por 5h e depois adicionado a uma solução de NH4VO3, seguindo o mesmo procedimento de impregnação descrita acima para obter catalisadores identificados por *x*Sr-4V-*y*NbAl-IS (*x* = 5 e 10 % m/m de SrO; *y* = 5, 10 e 15 % m/m de Nb2O5; 4V = 4 átomos de V por nm2 do suporte).

*Caracterização*

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 Belsorp-II-mini. As amostras foram previamente tratadas in situ sob vácuo e com aquecimento de 200 °C, por 2 h.

As medidas de espectroscopia Raman foram conduzidas à temperatura ambiente com espectrômetro Horiba Scientific Raman, modelo LabRAM HR Evolution, operando com um laser de Argônio ( = 514 nm). O espectro Raman foi coletado entre 150 e 1500 cm− 1 com resolução espectral de 2 cm−1. O software LabSpec6 (Horiba Scientific) foi utilizado para operar o equipamento e adquirir os espectros.

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 (0,05 g) foram secas in situ a 200 °C por 2h sob fluxo de hélio. Em seguida, os sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e reduzidos até 900 °C (10 °C/min) com uma mistura de 5% H2/N2 (30 mL/min).

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com microscópio eletrônico HITACHI, modelo TM300. Pequenas amostras em pó a serem analisadas foram colocadas cuidadosamente sobre a porta amostra com fita carbono e então submetidas ao *sputtering* para a deposição de um filme de ouro sobre as mesmas amostras.

*Teste catalítico*

A atividade catalítica foi avaliada na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Para a análise, utilizou-se 150 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de quartzo. As relações molares dos gases reagentes utilizados foi O2:C3H8:He = 5:2:4 numa vazão total de 48 mL/min. O propano e os produtos não convertidos foram analisados por um cromatógrafo gasoso em linha, modelo Varian 450, equipado com um DTC, utilizando duas colunas com a fases estacionárias de 1/8” de diâmetro, com fases HS-N (80/100) e MS-13X (45/60). A conversão do propano foi calculada a partir de um balanço de quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono na saída do reator e no fluxo de alimentação dos reagentes. Baseados nas concentrações de entrada e saída e assumindo as condições de um reator diferencial, conversão total (XA), a seletividade (Sp) e o rendimento aos produtos (Rp) foram calculados através das seguintes equações:

 (1)

 (2)

 (3)

onde nR é o número de mols do reagente consumidos, nRo é o número de mols do reagente alimentados e NCP e NCR são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no reagente alimentado, respectivamente.

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os valores das propriedades texturais obtidas para os suportes alumina, nióbia-alumina e catalisadores à base de vanádio e estrôncio. Dois raios de poros foram observados: Rp1 (1,7 nm), relacionado a uma menor porosidade de Nb2O5, e Rp2 (2,7 nm), relacionado ao mesmo raio médio de poros de Al2O3 puro. Portanto, os resultados indicaram a presença de Nb2O5 e Al2O3 de estrutura mássica. Houve também uma diminuição dos valores de SBET e Vp com a adição de vanádio e estrôncio, sendo gradual de acordo com o teor de Sr, devido à inserção de espécies de V e Sr no interior dos poros assim como a formação de componentes mássicos com baixa área específica.

**Tabela 1.** Valores de área específica (SBET), volume de poros (VP) e raio médio de poros (RP) dos suportes e catalisadores.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Suportes/Catalisadores | SBET(m2/g) | VP(cm3/g) | RP1 (nm) | RP1 (nm) |
| Al2O3 | 278 | 0,4 | - | 2,7 |
| 5NbAl | 282 | 0,29 | 1,7 | 2,7 |
| 10NbAl | 274 | 0,28 | 1,7 | 2,7 |
| 15NbAl | 246 | 0,27 | 1,7 | 2,6 |
| 5Sr-4V-5NbAl-IS | 147 | 0,20 | 1,7 | 2,6 |
| 10Sr-4V-5NbAl-IS | 111 | 0,17 | 1,7 | 2,4 |
| 5Sr-4V-10NbAl-IS | 138 | 0,19 | 1,7 | 2,4 |
| 10Sr-4V-10NbAl-IS | 131 | 0,18 | 1,7 | 2,4 |
| 5Sr-4V-15NbAl-IS | 115 | 0,15 | 1,9 | 2,4 |
| 10Sr-4V-15NbAl-IS | 112 | 0,14 | 1,7 | 2,4 |

Os espectros Raman dos suportes *y*-NaAl e catalisadores baseados em V e Sr, sob condições ambiente, estão ilustrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. O espectro Raman na Figura 1 revela a formação de Nb2O5 mássico sobre a alumina com modos de vibração de componentes de TT-Nb2O5. Asbandas Raman mais intensas situadas entre ~650 e 675 cm-1 estão relacionadas ao estiramento Nb-O proveniente de uma pequena distorção de poliedros NbO6, NbO7 e NbO8. A banda Raman entre 200 e 300 cm-1 caracteriza a fase TT-Nb2O5 (pseudohexagonal), que é referente ao estiramento O-Nb-O. Já a banda situada em ~900 cm-1 refere-se ao estiramento de Nb=O que corresponde ao NbO6 com elevado grau de distorção (12). Por outro lado, o espectro Raman dos catalisadores (Figura 2a-b) preparados via método de impregnação sucessiva exibe as bandas Raman que correspondem às estruturas V2O5 (193, 286, 305, 413, 480, 534 e 1004 cm−1) (13), β- V2O5 (332, 353 e 458 cm−1) (14), T ou TT- Nb2O5 (673 e 911 cm−1) (12) e SrO (851 cm−1) (15). As bandas estreitas situadas em 969 e 1004 cm−1 podem ser assinaladas ao estiramento de ligação terminal V=O de espécies monovanadato/polivanadato superficiais e Nb18V4O55 (16). As bandas remanescentes em 831 e 896 cm-1 podem ser atribuídas à óxidos misto tais como β-(Nb,V)2O5 e VNb9O25 (17). Em particular, o quase desaparecimento das bandas Raman para teores mais elevados de nióbio (10 e 15 % m/m de Nb2O5) e estrôncio (10 % m/m de SrO) (Figura 2-b) indicam a formação de menores agregados sólidos. Por outro lado, a formação de óxidos mistos se tornou mais evidente em 831 e 896 cm-1.



**Figura 1.** Espectro Raman de suportes *y*NbAl

A Figura 3 apresenta o perfil de redução à temperatura programada dos catalisadores preparados pelo procedimento da impregnação sucessiva de V e Sr. Todos os catalisadores exibiram dois picos de redução. Os primeiros picos mais intensos (555-573°C) estão associados à redução de V2O5 a V6O13 e devem ser assinalados às espécies VOx monoméricas/poliméricas superficiais (18). O aumento da quantidade de estrôncio deslocou estes picos para maiores temperaturas de redução, indicando uma menor redutibilidade. A maior interação entre sítios V ácidos e metal alcalino terroso básico pode impedir a redução de vanádio (19). Os segundos picos de redução menos intensos (662-716 °C) podem estar associados à redução de V2O5 mássico, óxidos mistos de nióbio e vanádio ou de Nb2O5 para Nb2O4, que apresentaram uma maior limitação difusional para a redução (18).





**Figura 2.** Espectro Raman de catalisadores preparados por impregnação sucessiva de V e Sr.



**Figura 3.** Perfis de redução à temperatura programada de catalisadores sintetizados por impregnação sucessiva de V e Sr.

|  |
| --- |
|  |
|  |
|  |
|  |
|  |
|  |

**Figura 4.** Imagens MEV de catalisadores: (a) 5Sr-4V-5NbAl-IS, (b) 5Sr-4V-10NbAl-IS, (c) 5Sr-4V-15NbAl-IS, (d) 10Sr-4V-5NbAl-IS, (e) 10Sr-4V-10NbAl-IS e (f)10Sr-4V-15NbAl-IS (ampliação × 1500).

As micrografias por MEV dos catalisadores V dopados com Sr, apresentados pela Figura 4a-f, revelam a presença de estruturas em forma de tiras e bastonetes, que possivelmente correspondem a V2O5 mássico (20), evidenciado pelo espectro Raman, devido à menor dispersão de espécies V superficiais. A presença de aglomerados maiores também foi observada e pode estar associada a outros compostos mássicos, como cristais de Sr e Nb, ou aglomerados de partículas dos catalisadores impregnados. Por outro lado, catalisadores 10Sr-4V-10NbAl–IS e 10Sr-4V-15NbAl–IS, mostrados respectivamente pelas Figuras 4(e) e 4(f), revelam ausência de cristais, com a distribuição mais uniforme de partículas diminutas. Portanto, os resultados estão de acordo com os resultados por espectroscopia Raman. O recobrimento maior de Sr e Nb pode sugerir uma maior incorporação e estabilização de espécies V superficiais sobre a matriz alumina ou óxido misto formado entre V e Nb.

A Tabela 2 e Figuras 5 e 6 ilustram o desempenho de catalisadores V dopados e não dopados por estrôncio na reação de desidrogenação oxidativa do propano na razão molar O2:C3H8:He = 5:2:4. Propeno, CO e CO2 são os principais produtos. A conversão do propano e rendimento do propeno quase não foram afetados com aumento da temperatura de reação entre 450-500 °C (figuras 5 e 6), o que indica atividade catalítica estável para catalisadores suportados em *y*NbAl. Propano e principalmente propeno facilmente sofrem a combustão para formação de CO e CO2, sendo estes portanto os mais produzidos nos testes catalíticos (2, 5). Por outro lado, a adição e o aumento da quantidade de estrôncio diminuíram a atividade mas proporcionou um aumento na seletividade ao propeno na reação de DOP. A diminuição da redutibilidade com a adição de Sr, confirmada na análise de RTP, está associada à inibição de sítios ativos e ácidos e aumento da basicidade, facilitando a dessorção do propeno (6). Putra *et al.* (2011) (8), por sua vez, revelaram estabilidade na conversão do propano e aumento na seletividade ao propeno com a adição Sr ao sistema V,Mo/Al2O3 para a reação de DOP. Em particular nesse trabalho, o catalisador 10Sr-4V-10NbAl-IS foi o mais seletivo, em que as propriedades ácido-base e a formação de menores agregados sólidos superficiais, revelados nas análises por espectroscopia Raman e MEV, foram favoráveis à produção seletiva do propeno. As espécies ativas mais seletivas são monômeros de vanádio que estão presentes em maior dispersão de espécies V superficiais (11).

**Tabela 2.** Atividade catalítica na reação de desidrogenação oxidativa a 500°C (X = conversão; S = seletividade)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisadores | X (%)C3H8 | Rendimento (%) | S (%)C3H6 |
| CO | CO2 | C3H6 |
| 4V-5NbAl | 77,0 | 27,1 | 41,3 | 6,5 | 8,4 |
| 4V-10NbAl | 80,0 | 27,8 | 43,5 | 6,3 | 7,9 |
| 4V-15NbAl | 83,3 | 29,0 | 45,0 | 5,9  | 7,1 |
| 5Sr-4V-5NbAl-IS | 73,0 | 31,7 | 31,0 | 8,6 | 11,8 |
| 10Sr-4V-5NbAl-IS | 59,9 | 24,2 | 25,3 | 8,1 | 13,5 |
| 5Sr-4V-10NbAl-IS | 72,5 | 31,5 | 27,5 | 10,0 | 13,8 |
| 10Sr-4V-10NbAl-IS | 62 | 25,5 | 26,0 | 9,3 | 15,0 |
| 5Sr-4V-15NbAl-IS | 76,1 | 33,0 | 34,4 | 7,8 | 10,2 |
| 10Sr-4V-15NbAl-IS | 67,0 | 27,7 | 28,5 | 8,0 | 11,9 |





**Figura 5.** Desempenho de catalisadores V não dopados na reação de DOP.

##

##

**Figura 6.** Desempenho de catalisadores V dopados com Sr na reação de DOP.

## Conclusões

A impregnação sucessiva dos precursores de vanádio e estrôncio sobre os suportes Nb2O5-Al2O3, resultado da mistura física entre ácido nióbico e boemita calcinada a 500°C, levou à formação de estruturas cristalinas identificadas como V2O5, Nb2O5, SrO e óxidos mistos tais como V-O-Nb, foram confirmados pelos resultados do espectro Raman e MEV. A melhora da seletividade com a adição de estrôncio esteve associada à diminuição da redutibilidade e maior basicidade. Além disso, catalisador contendo 10% m/m de SrO e 10% m/m de Nb2O5 foi o mais seletivo devido às propriedades ácido-base e a formação de menores agregados sólidos superficiais evidenciados nas análises por espectro Raman e MEV que favoreceram a produção seletiva do propeno na reação de DOP. Com a utilização da razão molar O2:C3H8:He = 5:2:4, o desempenho do catalisador mais seletivo foi em termos dos valores de rendimento e seletividade ao propeno respectivamente em torno de 9,3% e 15% a 500 °C.

## Agradecimentos

Ao LABCP-INPE (Cachoeira Paulista – SP) pela síntese dos suportes alumina e nióbio-alumina. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

1. F. Cavani; N. Ballarini; A. Cericola, *Catal. Today* **2007,** *127,* 113-131.
2. C.A. Carrero; R. Schloegl; I.E. Wachs; R. Schomaecker, *ACS Cat.* **2014,** *4*, 3357-3380.
3. I. Amghizar; L.A. Vandewalle; K.M. van Geem; G.B. Marin, *Engineering* **2017,** *3,* 171-178.
4. Y. Gambo; S. Adamu; A.A. Abdulrasheed; R.A. Lucky; M.S. Ba-Shammakh, M.M. Hossain, *Appl. Catal. A Gen.* **2021,** *609,* 117914.
5. E.A. Mamedov; V.C. Corberán, *Appl. Catal. A Gen.***1995,** *127,* 1-40.
6. Y. He; H. Ji; J. Xu; L. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* **2009,** *18,* 359–364.
7. B. Savova; D. Filkova; D. Crişan; M. Răileanu; N. Drăgan; A. Galtayries; J. C. Védrine, *Appl. Catal. A: General* **2009,** *359,* 47-54.
8. M. D. Putra; S.M. Al-Zahrani; A. E. Abasaeed, *Cat. Commun.* **2011,** *14,* 107-110.
9. M.O. Guerrero-Pérez; M.A. Bañares, *Catal. Today* **2009,** *142,* 245-251.
10. M.D. Putra; S.M. Al-Zahrani; A.E. Abasaeed, *J. Ind. Eng. Chem.* **2012,** *18,* 1153–1156.
11. I. Rossetti; G.F. Mancini; P. Ghigna; M. Scavini; M. Piumetti; B. Bonelli; F. Cavani; A. Comite, *J. Phys. Chem. C* **2012,** *116,* 22386–22398.
12. J.M. Jehng; I.E. Wachs, *Chem. Mater.***1990,** *3,* 100–107.
13. C. Sanchez; J. Livage; G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* **1982,** *12,* 68–72.
14. R. Baddour-Hadjean; M.B. Smirnov; K.S. Smirnov; V. Yu Kazimirov; J.M. Gallardo-Amores; U. Amador; M.E. Arroyo-de Dompablo; J.P. Pereira-Ramos, *Inorg. Chem.* **2012,** *51,* 3194–3201.
15. D. Waal; K.J. Range; M. Konigstein; W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.* **1998,** *29,* 109–113.
16. Z. Zhao; X. Gao; I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 6333–6342.
17. K.V.R. Chary; G. Kishan; C.P. Kumar; G.V. Sagar; J.W. Niemantsverdriet, *Appl Catal A Gen* **2003,** *245,* 303–316.
18. E.P. Reddy; R.S. Varma, *J. Cat.* **2004,** *221,* 93-101.
19. A.A. Lemonidou; L. Nalbandian; I.A. Vasalos, *Catal Today* **2000,** *61,* 333–341.
20. J. Mu; J. Wang; J. Hao; P. Cao; S. Zhao; W. Zeng; B. Miao; S. Xu, *Ceram Int,* **2015,** *41,* 12626–12632.